

# Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Gegründet von GERHARD KRÜSS, fortgesetzt von RICHARD LORENZ

Unter Mitwirkung von

A. BENRATH-Aachen, NIELS BJERRUM-Kopenhagen, J. N. BRÖNSTED-Kopenhagen, F. W. CLARKE-Washington, A. CLASSEN-Aachen, W. EITEL-Berlin-Dahlem, FRANZ FISCHER-Mülheim-Ruhr, E. FÖLGER-Dresden, F. HABER-Berlin-Dahlem, G. VON HEVESY-Freiburg, K. A. HOFMANN-Berlin-Charlottenburg, O. HÖNIGSCHMID-Wien, P. J. LEGER-Groningen, E. JÄNECKE-Heidelberg, A. LEMEDEC-Wien, K. KREMAN-Graz, N. S. KURNAKOW-Leningrad, W. A. KNOTT-München, J. MEYER-Breslau, W. NERNSTIN-Berlin, J. W. NOORDWIJK-Berlin-Charlottenburg, FR. PANETH-Königsberg, P. P. PIRSON-Bonn, W. PRANDTL-München, E. H. RIESENFELD-Berlin, A. S. SIM-Berlin, O. RUFF-Breslau, R. SCHENCK-Münster i. W., A. SERTITS-Jena, A. STOCK-Karlsruhe i. B., A. THIEL-Marburg (Lahn), M. TRAUTZ-Heidelberg, C. TUBANDT-Halle, H. v. WARTENBERG-Danzig-Langfuhr, R. F. WEINLAND-Würzburg, L. WÖHLER-Darmstadt

herausgegeben von

**G. Tammann**  
Göttingen

und

**Wilhelm Biltz**  
Hannover und Göttingen



**LEIPZIG - VERLAG VON LEOPOLD VOSS**

Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften von verschiedenem Umfang. 4 Hefte bilden stets einen Band. Der Abonnementspreis beträgt pro Band Rm. 20.—

Porto: Inland Rm. — .60, Ausland Rm. — .80

Ausgegeben am 29. September 1931

## In h a l t

Den Arbeiten ist in Klammern das Datum des Einlaufes bei der Redaktion beigefügt	
<i>Seite</i>	
G. TAMMANN und E. BRAUNS-Göttingen: Das Verhalten von Gold und seinen Legierungen mit Silber und Kupfer gegen Salpetersäure und Schwefelsäure. Mit 2 Figuren im Text. (30. Juli 1931.) . . . . .	209
TARA PRASAD BARAT-Calcutta (Indien): Arsenooxalsäure und ihre Salze. I. (12. April 1931.) . . . . .	232
H.v. WARTENBERG-Danzig: Die Bildungswärme von Fluoroxyd. (12. Juli 1931.)	235
A. CH. VOURNAZOS-Athen: Hydraulischer und weißer Magnesiauzement. (18. Juli 1931.) . . . . .	237
WILHELM JANDER und ERNA HOFFMANN-Würzburg: Reaktionen im festen Zustande bei höheren Temperaturen. (VIII. Mitteilung.) Die Bestimmung von Reaktionsgeschwindigkeiten bei Umsetzungen, die mit einer Gasabgabe verbunden sind. Mit 5 Figuren im Text. (7. Juli 1931.)	245
GERHART JANDER und AUGUST WINKEL-Göttingen: Über amphotere Oxydhydrate, deren wäßrige Lösungen und kristallisierende Verbindungen. XII. Mitteilung. Hydrolysierende Systeme und ihre Aggregationsprodukte mit besonderer Berücksichtigung der Erscheinungen in wäßrigen Aluminiumsalzlösungen. Mit 6 Figuren im Text. (1. August 1931.) . . . . .	257
BERTHA SISSKIND und I. KASARNOWSKY-Moskau: Untersuchungen über die Löslichkeit der Gase. 1. Mitteilung: Löslichkeit des Argons unter hohen Drucken. (20. August 1931.) . . . . .	279
PAUL GÜNTHER, ALFONS KOTOWSKI und HERBERT LEHL-Berlin: Die Ermittelung des Basizitätsverhältnisses von Samarium und Gadolinium durch quantitative Röntgenanalysen. Mit einer Figur im Text. (6. August 1931.) . . . . .	287
A. SIEVERTS und ERNST LUDWIG MÜLLER-Jena-Düsseldorf: Das reziproke Salzpaar $MgCl_2$ , $Na_2(NO_3)_2$ , $H_2O$ . II. Mit 10 Figuren im Text. (6. August 1931.) . . . . .	305
Berichtigung . . . . .	320

### Bei der Redaktion eingegangene Arbeiten:

- V. KIREJEW: Über die Dampfdrucke der gesättigten Salzlösungen. (6. September 1931.)
- A. SIEVERTS und H. BRÜNING: Über die Fällung von Platinmohr. (8. September 1931.)
- A. SIEVERTS und H. BRÜNING: Die Aufnahme von Wasserstoff durch Platinmohr. (10. September 1931.)
- K. FISCHBECK: Über die unabhängige Beweglichkeit von Ionen und Atomen in festen Stoffen. (12. September 1931.)
- P. RÂY und S. GUPTA: Eine neue Art komplexer Platinverbindungen. (13. September 1931.)
- O. RUFF und R. KEIM: Fluorierung der Verbindungen des Kohlenstoffs. (19. September 1931.)
- G. JANTSCH, N. SKALLA und H. JAWUREK: Über die Halogene des Ytterbiums. (20. September 1931.)

Die Arbeiten werden in der Reihenfolge ihres Einlaufes abgedruckt, so weit nicht durch die Anfertigung von Figuren oder durch nicht rechtzeitige Rücksendung der Korrekturen Verzögerungen eintreten.

## Das Verhalten von Gold und seinen Legierungen mit Silber und Kupfer gegen Salpetersäure und Schwefelsäure

Von G. TAMMANN und E. BRAUNS

Mit 2 Figuren im Text

Es konnte früher<sup>1)</sup> gezeigt werden, daß die Legierungen des Goldes mit Silber und Kupfer bei zehnstündiger Behandlung mit 47,50%iger kochender Salpetersäure, welche mehr als 0,50 Mol Au enthalten, sehr viel kleinere Gewichtsverluste zeigen als die mit weniger als 0,50 Mol Au. Die Angreifbarkeit dieser Mischkristalle wächst beim Unterschreiten des Goldgehaltes von 0,50 Mol ganz außerordentlich stark an.

Die Resultate dieser Versuche sind in der folgenden Tabelle wiedergegeben, aus der zu ersehen ist, daß die Legierungen mit mehr als 0,50 Mol Au pro 10 cm<sup>2</sup> Oberfläche Gewichtsverluste erleiden, die besonders im weichen Zustande zwischen 2,8 und 0,3 mg schwanken. Bei diesen Versuchen wirbelten die Plättchen in der kochenden Säure hin und her, und eine mechanische Abnutzung derselben war nicht ausgeschlossen.

Gewichtsabnahmen pro 10 cm<sup>2</sup> bei 115°

Mol Gold	Gold-Silberplättchen		Mol Gold	Gold-Kupferplättchen	
	hart in g	weich in g		hart in g	weich in g
0,831	0,0077	0,0028	0,741	0,0018	0,0031
0,687	0,0056	0,0015	0,584	0,0083	0,0030
0,622	0,0067	0,0017	0,429	0,1788	0,0214
0,505	0,0006	0,0003			
0,452	0,0228	0,0085			

Die Gewichtsverluste, welche die Goldlegierungen beim Behandeln mit Schwefel- oder Salpetersäure erleiden, können durch Benutzung der Mikrowaage sehr viel genauer bestimmt werden, als früher angestrebt wurde. Daher ist es möglich, die beiden folgenden Fragen mit einer erheblichen Genauigkeit zu beantworten. Erstens:

<sup>1)</sup> G. TAMMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. 107 (1919), 52.

liegt die Einwirkungsgrenze der Säure auf die Gold-Silber- und Gold-Kupferlegierungen bei 0,50 Mol Au, und zweitens: von welcher Temperatur an wird die innere Diffusion in diesen Legierungen merklich?

Vor diesen Untersuchungen war aber noch zu entscheiden, ob auch das reine Gold von den genannten Säuren angegriffen wird. Denn eine scharfe Einwirkungsgrenze kann nur dann auftreten, wenn das betreffende Agens auf die eine Komponente des Mischkristalls nicht einwirkt.

#### **Das Versuchsverfahren und seine Fehler**

Das Gold und seine Legierungen mit angegebenen Prozentgehalten wurden in Form von Plättchen von Herrn Dr. L. NOWACK (Pforzheim, Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt) uns zur Verfügung gestellt. Aus diesen Legierungen im harten Zustande wurden Plättchen von  $1,5 \times 5 \times 0,05$  cm geschnitten. Je fünf Plättchen konnten auf einen Glasrahmen gestellt und in die betreffende Säure getaucht werden. Nach je 2stündiger Einwirkung wurden sie aus der Säure entfernt, mit destilliertem Wasser abgespült, über  $P_2O_5$  im Exsikkator getrocknet und auf der Mikrowaage der Gewichtsverlust bestimmt.

Ein Skalenteil der Mikrowaage von Sartorius in Göttingen entsprach 0,01 mg, es konnte daher das Gewicht bis auf 0,001 mg bestimmt werden. Der mittlere Wägungsfehler bei einer Temperaturschwankung von höchstens  $\pm 3^\circ$  während eines Tages im Wägungsraum betrug  $\pm 0,0016$  mg.

Es war die Frage zu entscheiden, welche Schwankungen des Gewichtes der Legierungsplättchen, Ag-Au, zu verzeichnen sind, wenn sie ähnlich wie bei den späterhin zu beschreibenden Versuchen behandelt werden, wobei sie nur kurze Zeit der Einwirkung der Säure ausgesetzt waren. Die Plättchen wurden zuerst in konzentrierte Schwefelsäure getaucht, sofort herausgezogen, mit destilliertem Wasser abgespült, über  $P_2O_5$  im Exsikkator getrocknet und darauf gewogen. Die Gewichte nach je einer solchen Behandlung sind in der folgenden Tabelle angegeben.

$\frac{6}{8}$ Mol Au		$\frac{4}{8}$ Mol Au		$\frac{2}{8}$ Mol Au	
4,101725	1,6	3,643239	3,6	3,084541	2,4
28	1,4	34	1,4	38	0,6
27	0,4	33	2,4	37	1,6
24	2,6	36	0,6	37	1,6
29	2,4	35	0,4	40	1,4
Mittel = 26,6   $\pm 1,68$		Mittel = 35,4   $\pm 1,68$		Mittel = 38,6   $\pm 1,52$	
Mittel aus den mittleren Abweichungen = $\pm 0,00163$ mg					

Das Mittel aus den mittleren Abweichungen unterscheidet sich nicht merklich von dem mittleren Wägungsfehler.

Es kommen also die Oberflächen der Plättchen nach der beschriebenen Behandlung wieder in ihren Anfangszustand. Das Gewicht der auf ihnen befindlichen festen Schicht und der absorbierten Gasschicht hatte sich also innerhalb der Wägungsfehler nicht geändert, und auch die Legierung mit  $\frac{2}{8}$  Mol Au hatte der kurzen Einwirkung der konzentrierten Schwefelsäure widerstanden. Wenn dagegen die Gold-Silberlegierungen bei  $100^\circ$  je 2 Stunden mit konzentrierter Schwefelsäure behandelt waren, so waren die Schwankungen ihrer Gewichtsabnahmen 4,6 mal so groß als die Wägungsfehler.

In der folgenden Tabelle sind die Gewichtsabnahmen pro  $10 \text{ cm}^2$  Oberfläche in 0,001 mg für je drei Gold-Silberplättchen nach je 2stündiger Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure bei  $100^\circ$  angegeben, neben diesen sind ihre Mittel aufgeführt. Die mittleren Abweichungen von diesem Mittel wurden wieder gemittelt, und diese Mittel sind 4,6 mal größer als die Wägungsfehler.

$\frac{6}{8}$ Mol Au bei $100^\circ$					$\frac{4}{8}$ Mol Au bei $100^\circ$					$\frac{2}{8}$ Mol Au bei $100^\circ$				
					Mittel									
43	58	57	53	6,3	110	108	100	106	4,0	96	122	178	132	30,6
2	2	3	2	0,3	56	89	72	72	11,0	84	80	98	87	7,0
3	5	5	4	1,0	41	51	47	46	3,6	60	63	63	62	1,3
40	5	3	16	16,0	39	47	25	37	8,0	67	61	59	62	3,0
0	22	7	10	8,3	48	49	34	44	6,3	37	47	48	44	4,6
12	6	28	15	8,3	$\pm 6,7$					$\pm 6,6$				
					$\pm 9,3$									

Mittlerer Versuchsfehler =  $\pm 0,0075 \text{ mg}$

Dieses Resultat ist wohl dahin zu deuten, daß nach dem Angriff der Oberfläche durch die Behandlung der Plättchen diese ihre Oberfläche und damit die auf ihnen befindlichen festen und absorbierten Gaschichten sich verändert haben.

Sehr geringe Gewichtsverluste der Plättchen können nicht gleichgesetzt werden den von ihnen abgegebenen Mengen an Silber oder Kupfer, denn auch das Gold kann in Lösung gehen. Andererseits darf aber auch nicht angenommen werden, daß die beiden Metalle der Legierungen in Mengen in Lösung gehen, in denen sie in der Legierung vorhanden sind, da das unedlere Metall das in Lösung gehende Gold fällen kann.

### Die Einwirkung von Schwefelsäure auf Gold

In konzentrierter Schwefelsäure von Temperaturen unter  $250^{\circ}$  nimmt das Gewicht von Goldplättchen im Verlauf von 2 Stunden nicht merklich ab. Bei  $300^{\circ}$  tritt aber eine merkliche Gewichtsabnahme ein. Diese Gewichtsabnahme bei  $300^{\circ}$  verschwindet, wenn dieselbe Schwefelsäure zuvor 2 Stunden lang im Sieden erhalten wird. Wenn aber bei  $300^{\circ}$  die gekochte Schwefelsäure längere Zeit auf Goldplättchen wirkt, so tritt mit der Zeit wieder eine Gewichtsabnahme der Goldplättchen ein. Es bildet sich also mit der Zeit in der Schwefelsäure bei  $300^{\circ}$  ein Stoff, welcher die Auflösung des Goldes begünstigt.

Je drei Goldplättchen von  $17 \text{ cm}^2$  Oberfläche und 0,1 mm Dicke wurden, auf einem Glasrahmen stehend, in erhitzte konzentrierte Schwefelsäure getaucht. Nach je 2 Stunden Einwirkungsdauer wurden sie aus der Schwefelsäure entfernt, mit destilliertem Wasser sorgfältig abgespült, in einem Exsikkator über  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknet und ihr Gewicht von neuem auf der Mikrowaage bestimmt.

In einer konzentrierten Schwefelsäure von Kahlbaum, die Chloride, salpeter- und salpetrigsaure Salze nicht enthielt und zuvor nicht erhitzt war, ergaben sich bei je 2stündiger Einwirkungsdauer folgende Gewichtsabnahmen für je drei Goldplättchen in 0,001 mg pro  $10 \text{ cm}^2$  Oberfläche. Mit Pluszeichen sind die Gewichtszunahmen bezeichnet, deren Beträge noch innerhalb der Wägungsfehler liegen.

Bei $200^{\circ}$				Bei $250^{\circ}$				Bei $300^{\circ}$			
			Mittel				Mittel				Mittel
2	+2	+2	+1	5	+2	7	3	16	15	18	16
+1	1	2	1	0	2	5	2	24	18	15	19
3	2	+2	1	6	9	2	6	33	39	35	36
								21	20	19	20
4	1	+2	1	11	9	14	11	94	92	87	91

Bei  $200^{\circ}$  liegen die Gewichtsverluste bei 6stündiger Einwirkung der Schwefelsäure noch innerhalb der Fehlergrenze von  $\pm 0,007$  mg. Bei  $250^{\circ}$  überschreiten die Gewichtsabnahmen schon ein wenig die Fehlergrenze. Bei  $300^{\circ}$  sind die Gewichtsverluste der Goldplättchen schon bedeutend größer. Die Gewichtsabnahme beträgt im Mittel 0,091 mg für die Einwirkungsdauer von 8 Stunden.

Kocht man vor dem Eintauchen der drei Goldplättchen die Schwefelsäure während der in folgender Tabelle angegebenen Zeiten und läßt sie dann 2 Stunden bei  $300^{\circ}$  auf die Goldplättchen einwirken,

so nehmen die Gewichtsverluste der Goldplättchen mit zunehmender Zeitdauer des Aufkochens ab.

Bei 300°

Zeit des Siedens der Schwefelsäure	Gewichtsverluste in 0,001 mg pro 10 cm <sup>2</sup> während je zwei Stunden			Zeit des Siedens der Schwefelsäure	Gewichtsverluste in 0,001 mg pro 10 cm <sup>2</sup> während je zwei Stunden		
0,5 Stunden	10	9	12	2,0 Stunden	3	4	0
0,5 „	5	8	8	2,0 „	0	0	0
1,0 „	6	3	9				

Eine 2 Stunden lang zuvor gekochte Schwefelsäure ist bei 300° auf die Goldplättchen ohne nachweisbare Einwirkung. Nach je 2stündiger Behandlung mit derselben Schwefelsäure ergab sich ein Gewichtsverlust von 0,001 mg. In den darauffolgenden drei Behandlungen mit derselben Säure wurden langsam zunehmende Gewichtsverluste von 0,002, 0,005 und 0,010 mg festgestellt. Durch längeres Aufkochen verliert die Schwefelsäure die Fähigkeit, Gold zu lösen. Beim Erhitzen auf 300° kehrt diese Fähigkeit langsam wieder zurück.

Um bei noch höherer Temperatur die Einwirkung von Schwefelsäure auf Gold zu bestimmen, wurde die Schwefelsäure 2 Stunden lang nach Zusatz von 50% Natriumsulfat bei 350° gekocht, darauf auf 345° abgekühlt. Nach je 1 stündiger Einwirkung bei 345° ergaben sich die Gewichtsverluste von 0,032 und 0,078 mg pro 10 cm<sup>2</sup> Oberfläche. Mit der Zeit wächst auch hier der Gewichtsverlust, der sehr bedeutend größer ist als bei 300°.

Zur Deutung der beschriebenen Befunde ist folgende Angabe von LEHNHER von Bedeutung. LEHNHER<sup>1)</sup> gab an, daß oxydierende Stoffe wie Nitrate, Permanganate und Superoxyde, gelöst in konzentrierter Schwefelsäure, die also Sauerstoff entwickeln, schon bei 20° Spuren von Gold, bei erhöhter Temperatur merkliche Mengen von Gold lösen. Diese Angabe wird durch folgenden Versuch bestätigt. Bringt man in 100 cm<sup>3</sup> konzentrierte Schwefelsäure 10 g Bleisuperoxyd, erhitzt das Gemenge auf 200°, so verliert ein Goldplättchen mit 10 cm<sup>2</sup> Oberfläche in dieser Säure 1,364 mg.

Leitet man durch die Schwefelsäure bei 250° einen staubfreien Luftstrom, so läßt sich im Wasser, durch welches dieser Luftstrom perlte, schweflige Säure nachweisen. Bei 250° gibt die Schwefelsäure schon merkliche Mengen von schwefriger Säure und Sauerstoff ab. Dieser Sauerstoff in statu nascendi kann ebenso wirken, wie der aus einem starken Oxydationsmittel stammende Sauerstoff.

<sup>1)</sup> V. LEHNHER, Journ. Am. Soc. 26 (1904), 550.

### Die Einwirkung der ungekochten Schwefelsäure auf Gold-Silberlegierungen

Konzentrierte Schwefelsäure wirkt schon bei  $100^{\circ}$  ziemlich stark auf Silberplättchen. Während einer einstündigen Behandlung bei  $100^{\circ}$  nahm das Gewicht eines Silberplättchens pro  $10 \text{ cm}^2$  Oberfläche um 144 mg ab. Bei  $150^{\circ}$  löst sich ein Silberplättchen von 0,5 mm Dicke und  $14 \text{ cm}^2$  Oberfläche in 30 Minuten unter Entwicklung von Schwefeldioxyd vollständig auf. Das Silber wird also in konzentrierter Schwefelsäure schon bei  $100^{\circ}$  stark angegriffen, während Gold bei dieser Temperatur noch nicht angegriffen wird.

#### a) Die Einwirkung auf harte Gold-Silberlegierungen

Die harten Gold-Silberlegierungen mit  $\frac{6}{8}$ ,  $\frac{4}{8}$  und  $\frac{2}{8}$  Mol Au zeigen schon bei  $100^{\circ}$  deutliche Gewichtsverluste, die mit der Zahl der Behandlungen abnehmen. Analoges gilt für die  $\frac{4}{8}$ - und  $\frac{6}{8}$ -Plättchen bei  $150$  und  $200^{\circ}$ . Bei diesen Temperaturen wirkt ungekochte Schwefelsäure auf Gold noch nicht ein. Die Gewichtsverluste wachsen mit zunehmendem Silbergehalt etwas schneller als proportional an. Ganz anders verhalten sich die  $\frac{2}{8}$ -Plättchen bei  $150^{\circ}$ , bei denen die Gewichtsverluste mit aufeinander folgenden Behandlungen nicht abnehmen, sondern zunehmen, weil hier der Angriff der Säure besonders stark ist und dadurch die Oberfläche stark aufgerauht wird.

Entsprechend den nicht unerheblichen Gewichtsabnahmen hatte sich das Aussehen der Plättchen merklich verändert. Die  $\frac{6}{8}$  Plättchen zeigten erst nach den Behandlungen von  $200^{\circ}$  an einen Anflug von feinem Gold. Auf den  $\frac{4}{8}$ -Plättchen traten dunkle Streifen in der Walzrichtung nach der Behandlung über  $150^{\circ}$  auf, und die  $\frac{2}{8}$  Plättchen zeigten diese Streifen schon nach der Behandlung bei  $100^{\circ}$ .

In folgender Tabelle sind die Gewichtsverluste in 0,001 mg von je 3 Plättchen gleicher Zusammensetzung nach je 2stündiger Behandlung angegeben, wobei jedesmal die Schwefelsäure erneuert wurde. Die mit dem Zeichen + versehenen Zahlen geben Gewichtszunahmen an.

Die Gewichtsverluste der Plättchen nehmen bei allen Temperaturen mit aufeinander folgenden Behandlungen erheblich ab. Es ist bemerkenswert, daß nach den Behandlungen bei  $100^{\circ}$  dasselbe Plättchen, wenn es in die höher erhitzte Säure gebracht wird, wieder eine starke Gewichtsabnahme zeigt, die dann mit den folgenden Behandlungen abnimmt. Bei gleichen Temperaturen wachsen die

0,7499 Mol Au = 84,57% Au; 15,43% Ag $\frac{6}{8}$ -Plättchen				0,4998 Mol Au = 64,63% Au; 35,37% Ag $\frac{4}{8}$ -Plättchen				0,2501 Mol Au = 37,83% Au; 62,17% Ag $\frac{2}{8}$ -Plättchen			
				Mittel							
bei 100°											
43	58	57	53	110	108	100	106	96	122	178	132
+2	+2	+3	+2	56	89	72	72	84	80	98	87
3	5	5	4	41	51	47	46	60	63	63	62
40	5	3	16	39	47	25	37	67	61	59	62
0	22	7	10	48	49	34	44	37	47	48	44
12	6	28	15								
bei 150°											
98	94	94	95	228	440	161	276	1915	2151	1882	1983
33	37	87	52	96	228	73	132	4130	4639	4575	4448
33	43	35	37	111	166	100	126	5987	6431	6715	6378
				97	168	61	109				
bei 200°											
126	125	130	127	223	290	140	218				
99	106	120	108	199	367	132	233				
70	72	69	70	164	217	86	156				
75	89	86	83	186	328	150	221				
39	37	40	39	198	221	108	176				
58	53	51	54	146	198	108	151				
22	37	39	33	124	212	71	136				

Gewichtsabnahmen der Plättchen schneller an als die in ihnen enthaltenen Zahlen der Silberatome. Bei den Plättchen mit  $\frac{2}{8}$  Mol Au sind die Gewichtsabnahmen bei 100° nicht sehr viel größer als die bei den Plättchen mit  $\frac{4}{8}$  Mol Au. Bei 150° wird der Unterschied der Gewichtsverluste der Plättchen mit  $\frac{4}{8}$  und  $\frac{2}{8}$  Mol Au ganz außerordentlich groß.

### b) Die Einwirkung auf **weiche** Gold-Silberlegierungen

Um die harten Plättchen in den weichen Zustand überzuführen, wurden sie nach Ausführung der beschriebenen Versuche mit feinstem Schmirgelpapier abgerieben, dann 12 Stunden auf 910° erhitzt. Hierbei hatten sich auf einem der  $\frac{4}{8}$ -Plättchen und auf allen drei  $\frac{2}{8}$ -Plättchen kleine Risse und Blasen gebildet, und daher sind die sie betreffenden Resultate in der Tabelle nicht angegeben.

Bei je zweistündiger Behandlung mit ungekochter Schwefelsäure zeigten die weichen Plättchen die in der Tabelle angegebenen Gewichtsabnahmen. Die Schwefelsäure wurde nach jeder Behandlung der Plättchen erneuert.

0,7499 Mol Au = 84,57% Au, 15,43% Ag ⁶/₈-Plättchen				0,4998 Mol Au = 64,63% Au 35,37% Ag ⁴/₈-Plättchen			
				Mittel			
bei 100°							
32	32	30	31	61	63	62	
+ 1	1	1	0	0	+ 1	+ 1	
2	1	2	2	2	3	3	
3	4	4	4	6	6	6	
bei 150°							
25	25	33	28	42	46	44	
15	11	17	14	28	35	32	
6	6	6	6	32	37	35	
6	7	7	7	10	11	11	
bei 200°							
15	18	33	22	46	50	48	
+ 4	0	+ 6	+ 3	0	0	0	
1	+ 4	1	+ 1	31	33	32	
2	3	4	3	21	24	23	
5	12	1	6	12	14	13	
bei 250°							
19	14	22	18	34	59	47	
9	13	14	12	46	43	45	
0	11	0	4	40	42	41	
3	6	0	3	18	23	21	
23	19	22	21	48	38	43	
24	18	16	19	11	14	13	
16	18	12	15	17	22	20	
5	4	5	5	8	15	12	
7	8	10	8	15	13	14	
bei 300°							
52	45	53	50	97	105	101	
47	44	47	46	69	81	75	
36	48	41	42	73	93	83	
51	54	52	52	73	74	74	

Die Gewichtsverluste der weichen Plättchen sind bei allen Temperaturen sehr viel kleiner als die der harten, wie aus dem Vergleich der Fig. 1 leicht zu ersehen ist. Auch hier nehmen die Gewichtsabnahmen der Plättchen bei aufeinander folgenden Behandlungen stark ab. Wenn die Gewichtsabnahmen, wie bei den  $\frac{6}{8}$ -Plättchen, nach einer oder mehreren Behandlungen auf Beträge gesunken sind, die innerhalb der Fehlergrenze liegen, und das bei  $100^\circ$  behandelte Plättchen in einer Säure mit erhöhter Temperatur,  $150^\circ$ , behandelt wird, so nehmen die Gewichtsabnahmen wieder zu.

Bei den  $\frac{4}{8}$ -Plättchen sind die anfänglichen Gewichtsverluste bei  $100^\circ$ ,  $150^\circ$  und  $200^\circ$  doppelt so groß als bei den  $\frac{6}{8}$ -Plättchen.

Während aber bei den  $\frac{6}{8}$ -Plättchen die Gewichtsverluste bei den zweiten und folgenden Behandlungen verschwindend klein werden, behalten sie bei den  $\frac{4}{8}$ -Plättchen bei  $150$  und  $200^\circ$  noch merkliche Werte. Bei  $250$  und  $300^\circ$  nehmen die Gewichtsverluste bei den  $\frac{4}{8}$ -Plättchen mit der Zahl der Behandlungen deutlich ab.

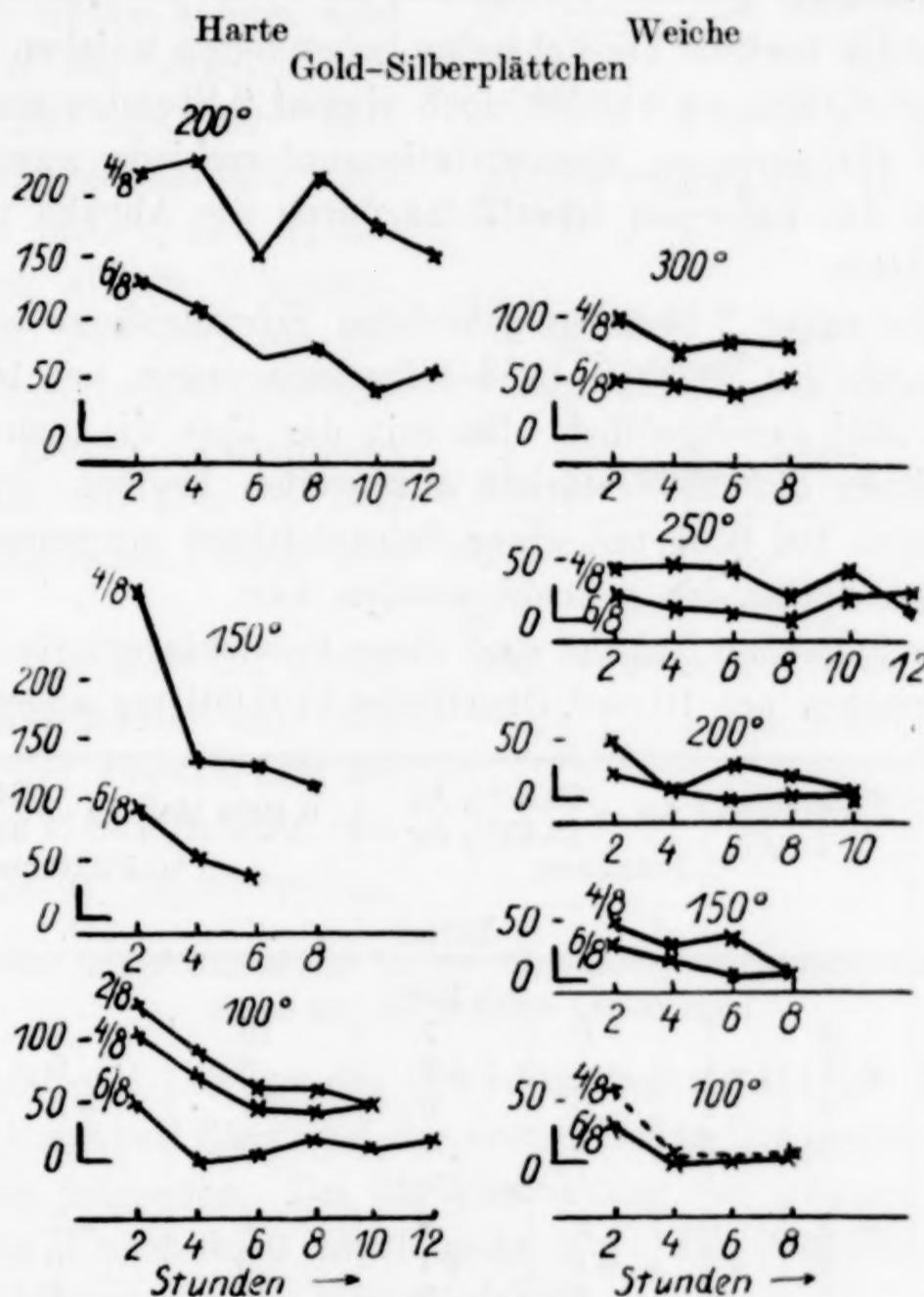


Fig. 1

Die Gewichtsverluste der einzelnen harten  $\frac{4}{8}$ -Plättchen schwankten ganz erheblich. Diese Schwankungen sind bei den weichen Plättchen auf die Fehlergrenze herabgesunken. Das Aussehen der weichen Plättchen hatte sich entsprechend der viel geringeren Gewichtsabnahme zum Schluß der Versuchsreihe nicht merklich verändert, während bei den harten Plättchen die zuvor beschriebenen Änderungen eingetreten waren.

Diese Erfahrungen veranlaßten die Einwirkung von Schwefelsäure auf Gold bei verschiedenen Temperaturen zu untersuchen.

Wie erwähnt, stellte sich dabei heraus, daß ungekochte Schwefelsäure stärker auf Gold wirkt als zuvor aufgekochte. Dementsprechend war zu erwarten, daß gekochte Schwefelsäure auch auf die Legierungen schwächer einwirken würde als ungekochte.

#### Die Einwirkung von gekochter Schwefelsäure auf weiche Gold-Silberlegierungen

Die in der vorigen Versuchsreihe behandelten weichen Plättchen mit  $\frac{6}{8}$  und  $\frac{4}{8}$  Mol Au wurden noch einmal 2 Stunden auf  $910^\circ$  erhitzt, um die geringen Konzentrationsunterschiede auszugleichen, die sich in der Nähe der Oberfläche durch die Abgabe von Silber gebildet hatten.

Mit der zuvor 2 Stunden gekochten Schwefelsäure wurden die Behandlungen der weichen Gold-Silberlegierungen bei  $100^\circ$ ,  $150^\circ$ ,  $200^\circ$  und  $250^\circ$  durchgeführt. Da mit der Zeit die Schwefelsäure beim Erhitzen auf  $250^\circ$  stärker anzugreifen beginnt, wurden die Behandlungen bei  $300^\circ$  mit einer Schwefelsäure vorgenommen, die wieder zuvor 2 Stunden gekocht worden war.

In der folgenden Tabelle sind diese Gewichtsverluste der Gold-Silberlegierungen pro  $10 \text{ cm}^2$  Oberfläche in 0,001 mg angegeben. In

Gold- plättchen	0,7499 Mol Au = $84,57\%$ Au $15,43\%$ Ag $\frac{6}{8}$ -Plättchen				0,4998 Mol Au = $64,63\%$ Au $35,37\%$ Ag $\frac{4}{8}$ -Plättchen				Mittel
bei $100^\circ$									
0	8	7	6	7	10	9	10		
+1	+3	+1	+1	+2	0	0	0		
2	0	1	0	0	+1	+2	+2		
1	1	2	1	1	2	1	2		
bei $150^\circ$									
4	+2	0	2	0	6	+3	2		
+5	0	+3	+1	+1	0	0	0		
1	1	4	2	2	3	2	3		
bei $200^\circ$									
3	29	26	20	25	63	57	60		
+2	+1	3	4	2	11	10	11		
1	5	4	2	4	7	6	7		
+3	0	3	3	2	3	4	4		
bei $250^\circ$									
+3	16	14	19	16	30	40	35		
1	18	13	9	13	28	20	24		
4	7	8	8	8	1	12	7		
7	9	7	7	8	18	17	18		
bei $300^\circ$									
+1	32	36	31	33	85	82	84		
2	27	26	28	27	50	43	47		
5	25	29	26	27	53	54	54		
10	26	21	28	25	35	33	34		

der Fig. 2 sind diese Gewichtsabnahmen durch Kreise bezeichnet, während die Gewichtsabnahmen in ungekochter Schwefelsäure mit Kreuzen bezeichnet sind. Man ersieht, daß die Gewichtsabnahmen in der zuvor aufgekochten Säure kleiner sind als die in der ungekochten.

Bei 100 und 150° sind die Gewichtsabnahmen der Plättchen mit  $\frac{6}{8}$  und  $\frac{4}{8}$  Mol Au kleiner als die Wägungsfehler. Bei 200° tritt bei der ersten Behandlung wieder eine abnorm große Gewichtsabnahme auf, die aber bei den darauf folgenden stark abnimmt.

Erst von 250° an treten Gewichtsabnahmen auf, die auch bei der zweiten und ihr folgenden Behandlungen die Wägungsfehler überschreiten.

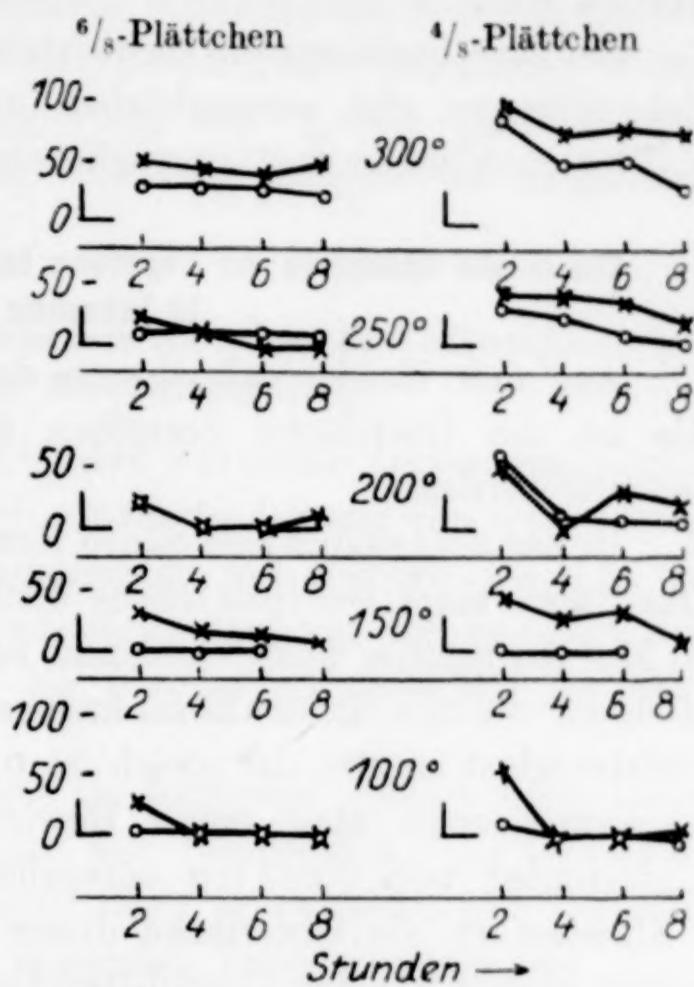


Fig. 2

#### Vergleich der Gewichtsabnahmen bei der Einwirkung ungekochter und gekochter Säure auf die weichen Legierungen

Bei 100 und 150° ist die Gewichtsabnahme bei der Einwirkung der ungekochten Säure bei der ersten Behandlung sehr viel größer als bei den folgenden. Bei der Einwirkung der gekochten Säure tritt dieser Unterschied nicht mehr auf. Die Gewichtsabnahmen sind hier kleiner als die Wägungsfehler.

Gold wird durch die ungekochte Säure bei 100 und 150° noch nicht merklich angegriffen, wohl aber, wenn es sich in einer Silberlegierung befindet. Die größere Gewichtsabnahme bei der Einwirkung der ungekochten Säure ist auf eine Lösung von Gold zurückzuführen, bei der jedenfalls ein Teil des in Lösung gehenden Goldes durch Silber wieder ausgefällt wird, wodurch eine Vergoldung der Legierung stattfindet, die dadurch bei den weiteren Behandlungen kleinere Gewichtsverluste aufweist.

Bei 200° ist ein Unterschied in der Wirkung der gekochten und ungekochten Säure nicht festzustellen, wahrscheinlich, weil die ge-

kochte Säure nach vorhergehenden Behandlungen längere Zeit nicht erneuert wurde und daher der ungekochten Säure ähnlich geworden war.

Bei  $250^{\circ}$  beginnen die Gewichtsverluste bei aufeinanderfolgenden Behandlungen sich auszugleichen und bei  $300^{\circ}$  sind sie für das  $\frac{6}{8}$ -Plättchen schon fast ausgeglichen.

**Die an die Oberfläche der Legierung bei  $300^{\circ}$  diffundierende Silbermenge  
in gekochter Säure**

Aus den Gewichtsabnahmen der  $\frac{6}{8}$ -Plättchen bei  $300^{\circ}$  kann die an die Oberfläche derselben diffundierende Silbermenge berechnet werden.

In der ungekochten Säure lösen sich in 8 Stunden von  $10 \text{ cm}^2$  Oberfläche eines Goldplättchens  $0,091 \text{ mg}$  Gold. Die Legierung mit  $\frac{6}{8}$  Mol Au müßte, wenn Gold und Silber von ihr abgelöst werden in Mengen, welche ihrer Zusammensetzung entsprechen, einen Gewichtsverlust zeigen, der gleich ist  $0,091 + 0,018 = 0,109 \text{ mg}$ . Diese Legierung zeigt aber einen Gewichtsverlust von  $0,190 \text{ mg}$ . Der Unterschied von  $0,081 \text{ mg}$  entspricht der Silbermenge, welche in 8 Stunden an die Oberfläche dieser Legierung gelangt und ist nur wenig kleiner als der Gewichtsverlust derselben Legierung bei  $300^{\circ}$  in zuvor aufgekochter Säure, der  $0,112 \text{ mg}$  beträgt.

Berücksichtigt man, daß ein Goldplättchen in 8 Stunden in derselben Säure  $0,017 \text{ mg}$  Gold abgibt, so folgt, daß die weichen  $\frac{6}{8}$ -Plättchen in gekochter Schwefelsäure  $0,092 \text{ mg}$  pro  $10 \text{ cm}^2$  Oberfläche verlieren.

Für die Gold-Silberlegierung mit  $\frac{4}{8}$  Mol Au ergibt die analoge Rechnung eine Menge von  $0,192 \text{ mg}$  diffundierten Silbers und für die gekochte Säure  $0,193 \text{ mg}$  Silber. In der Legierung mit  $\frac{4}{8}$  Mol Au gelangen also pro  $10 \text{ cm}^2$  bei  $300^{\circ}$   $0,193 \text{ mg}$  Silber an die Oberfläche.

Die an die Oberfläche diffundierten Silbermengen sollten proportional sein den Silbergehalten der beiden Legierungen mit  $\frac{6}{8}$  und  $\frac{4}{8}$  Mol Au. Die Gewichtsprozente Silber in diesen beiden Legierungen verhalten sich wie  $15,4$  zu  $35,6 = 0,43$ , und die bei  $300^{\circ}$  an die Oberfläche diffundierten Silbermengen verhalten sich wie  $92 : 193 = 0,47$ . Die diffundierten Silbermengen sind also proportional den Silbergehalten der Legierungen.

Für  $250^{\circ}$  läßt sich die an die Oberfläche diffundierte Silbermenge nicht so genau angeben, da die einzelnen Werte der Ge-

wichtsverluste die Fehlergrenze vor allem bei der  $\frac{6}{8}$ -Legierung nicht erheblich überschreiten und dementsprechend das Resultat der Berechnung der an die Oberfläche diffundierten Silbermenge um mehr als 10% beeinflussen. Die mit diesem Fehler behafteten Werte betragen für die Gold-Silberlegierung mit  $\frac{6}{8}$  Mol Gold in gekochter Schwefelsäure von  $250^{\circ}$  0,035 mg und für die Legierung mit  $\frac{4}{8}$  Mol Au 0,074 mg.

**Die Einwirkung von gekochter Schwefelsäure auf weiche Gold-Silberlegierungen  
in der Nähe der Einwirkungsgrenze**

Es wurde früher festgestellt<sup>1)</sup>, daß schwache Oxydationsmittel, wie Pikrinsäure oder eine schwach alkalische Lösung von weinsaurem Natron, nur auf Kupfer-Goldlegierungen mit weniger als 0,25 Au wirken, während ein starkes Oxydationsmittel wie Salpetersäure auf Kupfer-Goldlegierungen wirkt, die weniger als 0,50 Mol Au enthalten.

Die Schwefelsäure ändert, wie im folgenden gezeigt wird, ihren Charakter als Oxydationsmittel mit der Temperatur. Die Gewichtsverluste der Gold-Silberlegierungen nach je zweistündiger Behandlung mit Schwefelsäure sind in folgender Tabelle angegeben.

Bei  $100^{\circ}$   
Gewichtsverluste in 0,001 mg pro  $10 \text{ cm}^2$

1,00	0,55	0,50	0,49	0,48	0,45	0,25 Mol Au
+ 1	+ 2	+ 2	+ 1	+ 1	5	73
2	1	1	+ 2	3	2	61
						43
						24

Die Legierungen mit mehr als 0,45 Mol Au zeigen Abnahmen des Gewichtes, die innerhalb der Fehlergrenze liegen. Erst bei der Legierung mit 0,25 Mol Au überschreitet die Gewichtsabnahme die Fehlergrenze, doch sind auch bei ihr die Gewichtsverluste sehr gering im Vergleich zu reinem Silber. Ein Silberplättchen verlor während einer Stunde bei  $100^{\circ}$  pro  $10 \text{ cm}^2$  Oberfläche 144 mg, eine Menge, die etwa 2000mal größer ist als das Plättchen mit 0,25 Mol Au in 2 Stunden.

Bei  $150^{\circ}$  hat sich die Einwirkungsgrenze schon deutlich verschoben, wie aus folgender Tabelle zu ersehen ist.

<sup>1)</sup> G. TAMMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. 107 (1919), 89.

Bei 150°

Gewichtsverluste in 0,001 mg pro 10 cm<sup>2</sup>

1,00	0,55	0,50	0,49	0,48	0,45	0,25 Mol Au
3	+3	2	35	31	20	2384
2	2	0	12	23	25	3212
+4	+1	3	14	10	8	5721
1	4	+2	16	9	15	6832

Die Gewichtsverluste der Legierungen mit 0,49, 0,48 und 0,45 Mol Au sind noch gering, aber viel größer als die der Legierungen mit 0,50 und mehr Mol Au. Bei diesen treten auch Gewichtszunahmen auf, die wie die Gewichtsabnahmen noch innerhalb der Fehlergrenze liegen. Auffallend ist, daß die Legierungen mit 0,49, 0,48 und 0,45 Mol Au fast dieselben Gewichtsabnahmen zeigen. Eine schnelle Zunahme des Silberverlustes bei Entfernung von der Einwirkungsgrenze tritt hier nicht auf.

Die Legierung mit 0,25 Mol Au zeigt sehr große Gewichtsverluste, die mit aufeinanderfolgenden Behandlungen wachsen. Die Schwefelsäure ändert also ihr Oxydationsvermögen mit der Temperatur. Unter 100° wirkt sie auf Gold-Silberlegierungen wie ein schwaches Oxydationsmittel, über 150° wie ein starkes.

Die Legierungen mit mehr als 0,50 Mol Au verlieren in gekochter Schwefelsäure bei 150° nicht merklich an Gewicht. Wird der Goldgehalt von 0,50 Mol Au um 0,01 Mol überschritten, so wachsen die Gewichtsverluste um etwa das 30fache. Die Einwirkungsgrenze bei 0,50 Mol Au tritt also scharf hervor.

#### Die Einwirkung von ungekochter Schwefelsäure auf harte Gold-Kupferlegierungen

Bei 100° wirkt die Schwefelsäure auf harte Gold-Kupferplättchen mit  $\frac{2}{8}$ ,  $\frac{4}{8}$  und  $\frac{6}{8}$  Mol Au merklich ein. Die Gewichtsabnahmen der Plättchen verschiedener Goldgehalte zeigen keine wesentlichen Unterschiede. Bei ihnen tritt innerhalb der Fehlergrenze die gleiche Gewichtsabnahme ein, die mit der Zahl der Behandlungen kleiner wird. Nach der vierten Behandlung sinkt sie auf einen Wert, der innerhalb der Fehlergrenze liegt. Der Grund hierfür ist in einer Vergoldung der Plättchen zu suchen. Die fast gleichen Gewichtsverluste in der Schwefelsäure von 100° entsprechen dem Charakter der Schwefelsäure als schwaches Oxydationsmittel bei 100°, welche, wie früher<sup>1)</sup> gezeigt wurde, auf die Gold-Kupferlegierungen mit mehr als  $\frac{2}{8}$  Mol Au nicht einwirkt.

<sup>1)</sup> G. TAMMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. 107 (1919), 89.

Bei  $150^\circ$  ist die Gewichtsabnahme erheblich größer geworden, und mit wachsendem Kupfergehalt nehmen die Gewichtsverluste etwas zu. Mit der Zahl der Behandlungen nehmen die Gewichtsverluste auch bei  $150^\circ$  und bei  $200^\circ$  ab. Bei  $200^\circ$  nehmen die Gewichtsabnahmen mit wachsendem Kupfergehalt deutlich zu.

0,7498 Mol Au = 90,29% Au; 9,71% Cu $\frac{6}{8}$ -Plättchen			0,4998 Mol Au = 75,61% Au; 24,39% Cu $\frac{4}{8}$ -Plättchen			0,2496 Mol Au = 50,82% Au; 49,18% Cu $\frac{2}{8}$ -Plättchen		
	Mittel			Mittel			Mittel	
Bei $100^\circ$								
31	34	33	6	18	12	45	25	35
23	31	27	18	32	25	9	22	16
17	12	15	15	11	13	31	20	26
+ 12	0	+ 6	0	9	5	0	7	4
Bei $150^\circ$								
191	196	194	167	267	217	225	227	226
100	110	105	142	169	156	93	116	105
82	69	76	144	142	143	110	126	118
39	43	41	52	76	64	98	113	106
Bei $200^\circ$								
366	351	359	560	576	568	984	996	990
182	181	182	224	257	241	687	713	700
123	119	121	164	168	166	411	403	407
91	101	96	119	136	128	399	416	408

Werden die Plättchen bei  $100^\circ$  mit Schwefelsäure sukzessive 2 Stunden behandelt, so nehmen ihre Gewichtsverluste ab, und nach der vierten Behandlung liegen sie schon innerhalb der Fehlergrenze. Es muß sich also eine dünne Goldschicht auf den Plättchen gebildet haben, die bei einer Temperatur, bei der die Diffusion des Kupfers in Gold noch verschwindend gering ist, die Mischkristalle vor weiterer Einwirkung der Schwefelsäure schützt. Bei  $150^\circ$  ist die Diffusion schon merklich geworden, was auch aus früheren Versuchen<sup>1)</sup> über den Anlauf bei dieser Legierung in Luft oder Schwefelwasserstoff zu schließen ist. Durch Abdifussion des Kupfers verdickt sich die schützende Goldschicht und dementsprechend nimmt die Gewichtsabnahme mit der Zeit ab. Noch deutlicher ist sie bei  $200^\circ$ , wo die Diffusionsgeschwindigkeit bedeutend erhöht ist. Wenn die Menge des Kupfers, welche in der Zeiteinheit durch die dünne Goldschicht diffundiert, umgekehrt proportional ist der Dicke der Goldschicht, so gilt die Gleichung:

$$\frac{dy}{dz} = \frac{p}{y},$$

<sup>1)</sup> G. TAMMANN u. W. RIENÄCKER, Z. anorg. u. allg. Chem. 156 (1926), 261.

nach Integration also:

$$y^2 = 2p z,$$

wo  $y$  die Gewichtsabnahme und  $z$  die Zeit bedeuten.

Die Gewichtsabnahmen müssen sich also mit der Zeit auf einer Parabel ändern. An den Versuchen bei  $200^\circ$  lässt sich diese Beziehung am besten prüfen, weil hier die Versuchsfehler die recht erheblichen Gewichtsabnahmen weniger beeinflussen als bei  $150^\circ$ . Berechnet man die Konstante  $2p$  aus den Gewichtsabnahmen bei  $200^\circ$ , so findet man für die Plättchen mit  $\frac{4}{8}$  Mol Au  $2p = 155000$  und für  $\frac{6}{8}$  Mol Au  $2p = 71800$ . Die mit diesen Werten berechneten Gewichtsverluste sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Wie man sieht, unterscheiden sich die gefundenen Gewichtsverluste in 0,001 mg von den berechneten nur in einigen Fällen um Beträge, welche die Wägungsfehler überschreiten.

Bei  $200^\circ$

Zeit in Stunden	$\frac{4}{8}$ -Plättchen		Zeit in Stunden	$\frac{6}{8}$ -Plättchen	
	Gewichts- verlust gefunden	Gewichts- verlust berechnet		Gewichts- verlust gefunden	Gewichts- verlust berechnet
2	568	557	-11	359	379
4	809	787	-22	541	537
6	975	965	-10	662	657
8	1103	1113	+10	758	758

Bei derselben Temperatur verhalten sich die  $2p$ -Werte der beiden Legierungen wie 1 : 2,16; während die Molenbrüche des Kupfers der  $\frac{6}{8}$ - zu denen der  $\frac{4}{8}$ -Legierung sich wie 1 : 2 verhalten. Der Proportionalitätsfaktor  $2p$  ist wie zu erwarten proportional den Molenbrüchen des Kupfers in den Legierungen.

Für  $150^\circ$  berechnen sich die  $2p$ -Werte für die Plättchen mit  $\frac{6}{8}$  Mol Au zu 188, 259, 256,  $160 \cdot 10^2$ , also im Mittel  $216 \cdot 10^2$ , und für die Plättchen mit  $\frac{4}{8}$  Mol Au 235, 458, 637,  $351 \cdot 10^2$ , also im Mittel  $420 \cdot 10^2$ . Diese Werte verhalten sich wie 1 : 1,95, während die Molenbrüche des Kupfers sich wie 1 : 2 verhalten.

#### Die Einwirkung von Schwefelsäure auf weiche Gold-Kupferlegierungen

Die zu den vorgehenden Versuchen benutzten harten Gold-Kupferplättchen wurden mit feinstem Schmirgelpapier abgerieben und im Wasserstoffstrom bei  $800^\circ$  15 Stunden erhitzt.

In folgender Tabelle sind die Gewichtsänderungen von je 2 Plättchen nach je 2stündiger Behandlung angegeben.

Bei 100°

0,7498 Mol Au = 90,29% Au; 9,71% Cu 6/8-Plättchen		0,4998 Mol Au = 75,61% Au; 24,39% Cu 4/8-Plättchen		0,2496 Mol Au = 50,82% Au; 49,18% Cu 2/8-Plättchen	
+ 15	- 36	+ 18	- 25	+ 122	+ 28
				+ 761	- 11
					+ 23
					+ 322
					+ 234
					+ 114

Wenn die  $\frac{2}{8}$ - und  $\frac{4}{8}$ -Plättchen nach der Behandlung mit Schwefelsäure im Exsikkator über  $P_2O_5$  gelegen hatten und dann der Luft ausgesetzt wurden, so bildeten sich sehr kleine, aber mit bloßem Auge sichtbare Tröpfchen. Die in unsichtbaren Rissen der Plättchen enthaltene Schwefelsäure zog also aus der Luft Wasser an. Je größer die Gewichtszunahme nach dem Behandeln mit Schwefelsäure war, um so deutlicher traten auf den Plättchen die Tröpfchen beim Liegen an der Luft hervor. Auf dem Plättchen mit  $\frac{4}{8}$  Mol Au, welches nur eine geringe Gewichtszunahme zeigt, konnte keine Tröpfchenbildung bemerkt werden, wohl aber eine saure Reaktion des Plättchens mit feuchtem Lackmuspapier.

Die Plättchen mit  $\frac{6}{8}$  Mol Au zeigten nur Änderungen des Gewichtes, die innerhalb der Fehlergrenze sich bewegten, und dementsprechend weder Tröpfchenbildung noch saure Reaktion.

In den Gold-Kupferlegierungen treten zwei Umwandlungen, in der  $\frac{2}{8}$ -Legierung und in der  $\frac{4}{8}$ -Legierung bei 400°, ein.<sup>1)</sup> Diese Umwandlungen sind von Kontraktionen begleitet.<sup>2)</sup> In der Legierung mit  $\frac{4}{8}$  Mol Au wurde aus einem kubischen ein tetragonales Gitter, und zwar wächst die Menge der tetragonalen Kristallart mit Abnahme der Abkühlungsgeschwindigkeit. Da die Kontraktionen dieser Kristallart bei der Abkühlung in verschiedenen Richtungen eine verschiedene ist, so werden sich Spalten bilden müssen. Auch in der Legierung mit  $\frac{2}{8}$  Mol Au geht die Umwandlung eines flächenzentrierten kubischen Gitters in ein Gitter derselben Art unter Kontraktion vor sich, und daher ist auch hier die Möglichkeit von Spaltbildungen vorhanden. Beim Behandeln mit Schwefelsäure bei 100° dringt die Schwefelsäure in die Spalten und verursacht die gefundenen Gewichtszunahmen, die sehr schwankend sein können, da die Anordnung der Spalten zur Oberfläche verschieden sein wird.

In der Legierung mit  $\frac{6}{8}$  Mol Au tritt eine ähnliche Umwandlung nicht auf und daher ist auch in ihr eine Spaltenbildung nach dem Erhitzen der harten Legierung auf 800° unter Ausbildung eines

<sup>1)</sup> N. KURNAKOW, Journ. of the Inst. of Metals. 155 (1916), 305.

<sup>2)</sup> C. H. JOHANNSEN, u. J. O. LINDE, Ann. Phys. 78 (1925), 439.

neuen Kornes nicht zu erwarten und dementsprechend keine Gewichtszunahme nach der Behandlung mit Schwefelsäure.

#### Die Einwirkung von Salpetersäure auf Gold

Die Schwefelsäure wird, wie gezeigt wurde, von 150° an ein starkes Oxydationsmittel, welches sogar bei 300° Gold zu oxydieren vermag. Salpetersäure erhält diese Eigenschaft schon bei 20°, wenn ihre Konzentration auf 94% gesteigert wird.

Chlorfreie Salpetersäure von der Dichte 1,3 wirkt nach 14 Tagen bei 20° auf Goldplättchen nicht merklich ein. Auch bei 100° zeigten Goldplättchen nach 8stündiger Einwirkung dieser Säure noch keinen merklichen Gewichtsverlust.

Chlorfreie Salpetersäure von der Dichte 1,5 wirkt bei 20° schon merklich auf Goldplättchen ein. Die Gewichtsverluste nehmen aber mit der Zahl der Behandlungen in derselben Säure ab. Bei Ersatz dieser Säure durch frische steigt die Einwirkung wieder an und nähert sich dem Anfangswert.

Folgende Tabelle gibt die Gewichtsverluste dreier Goldplättchen von je 10 cm<sup>2</sup> Oberfläche in 50 cm<sup>3</sup> derselben Salpetersäure von der Dichte 1,5 nach je zweitägiger Behandlung bei 20°.

Gewichtsverluste in 0,001 mg

				Mittel
Nach 2 Tagen . . . .	262	248	222	244
„ 4 „ . . . .	169	184	147	166
„ 6 „ . . . .	125	131	114	123
Nach 2 Tagen . . . .	269	284	299	284 frische Säure

Diese Gewichtsverluste können nicht auf die Bildung von AuCl<sub>3</sub> durch Spuren von Chlor in der Salpetersäure ( $D = 1,5$ ) zurückgeführt werden. Mit Silbernitrat versetzt entstand beim Verdünnen dieser Säure auch nach längerer Zeit keine Trübung.

Bei 20° löst sich ein Teil AgCl in 3500000 Teilen konzentrierter Salpetersäure. Dementsprechend waren in 50 cm<sup>3</sup> Salpetersäure nicht mehr als 0,02 mg AgCl oder 0,005 mg Chlor vorhanden. Dieser Chlormenge entsprechen 0,009 mg Au. Die 3 Goldplättchen hatten in 50 cm<sup>3</sup> derselben Säure aber während 6 Tagen 1,5 mg Gold verloren, also eine Goldmenge, die 160 mal größer ist als die Chlormenge, welche in 50 cm<sup>3</sup> Salpetersäure noch vorhanden sein kann.

Es muß also in der hochkonzentrierten Salpetersäure ( $D = 1,5$ ) unter den verschiedenen Stickoxyden, die in ihr gelöst sind, ein

solches von einem so hohen Oxydationspotential vorhanden sein, daß es Gold zu lösen vermag. Bei der Einwirkung auf Gold nimmt die Konzentration dieser Molekülart ab, wie aus den abnehmenden Gewichtsverlusten deutlich zu ersehen ist. Sie entsteht also langsam in der Salpetersäure.

**Die Einwirkung von Salpetersäure auf weiche Gold-Kupferlegierungen  
in der Nähe der Einwirkungsgrenze**

Es war zu erwarten, daß auch bei der Einwirkung von Salpetersäure auf weiche Gold-Kupferlegierungen Gewichtszunahmen auftreten würden wie bei der Einwirkung von Schwefelsäure. Denn auch die Salpetersäure wird in die Fugen, die sich bei den Umwandlungen der Legierungen um 0,50 Mol Au bilden, eindringen und bei den Legierungen mit weniger als 0,50 Mol Au in den Fugen Kupfernitrat bilden, welches auch nach langem Trocknen eine Gewichtszunahme verursachen kann, falls die Menge des in den Fugen verbleibenden Kupfernitrates größer ist als die von der Oberfläche abgelöste Menge.

In der folgenden Tabelle sind die Gewichtsänderungen nach je einstündiger Behandlung der Legierungen mit Salpetersäure von der Dichte 1,3 wiedergegeben. Die Plättchen waren durch 15stündigiges Erhitzen bei 800° und langsame Abkühlung weich gemacht worden.

Bei 90°  
Gewichtsänderungen in 0,001 mg

	1,00	0,75	0,55	0,50	0,49	0,48 Mol Au
1. Behandlung mit Wasser behandelt {	+ 3	23 3 + 4	159 22 5	+ 1087 298 77	+ 1015 971 3132	+ 3228 + 485 2696
2. Behandlung mit Wasser {	1	1 3 + 2	3 34 11	+ 1512 102 164	1197 685 1072	238 485 + 26
		keine blauen Pünktchen			blaue Pünktchen	

Die beiden Plättchen mit weniger als 0,50 Mol Au zeigten nach der ersten Behandlung große Gewichtszunahmen. Nach dem Trocknen derselben bildeten sich auf ihrer Oberfläche blaue Pünktchen von Kupfernitratkriställchen. Behandelt man sie darauf mit Wasser, so treten häufig erhebliche Gewichtsabnahmen auf. Wenn aber das Trocknen nicht hinreichend lange ausgeführt wurde, so können auch Gewichtszunahmen auftreten.

Die Legierung mit 0,50 Mol Au zeigt ebenfalls eine Gewichtszunahme, aber unterscheidet sich von denen mit weniger als 0,50 Mol

Au dadurch, daß auf ihr nach 8stündigem Verweilen im Exsikkator sich kleine blaue Pünktchen bildeten. Eine merkliche Einwirkung auf das Plättchen mit 0,50 Mol Au hat also nicht stattgefunden, während eine solche auf die Plättchen mit 0,48 und 0,49 Mol Au deutlich nachweisbar ist. Die Gewichtszunahme der Legierung mit 0,50 Mol Au röhrt daher, daß die Salpetersäure aus den Fugen nach mehrstündigem Verweilen im Exsikkator noch nicht verdampft ist.

Die Legierungen mit 0,55 und 0,75 Mol Au zeigen eine geringe Gewichtsabnahme bei der ersten Behandlung, die wahrscheinlich auf einen geringen Chlorgehalt der Salpetersäure zurückzuführen ist. Denn nach der zweiten Behandlung mit derselben Säure trat eine merkliche Gewichtsabnahme nicht mehr ein. Bei der Legierung mit 0,75 Mol Au traten geringe Gewichtszunahmen ein, welche die Fehlergrenze nicht überschreiten, weil in ihnen die mit Volumenverkleinerung verknüpfte Umwandlung nicht mehr eintritt. Es entspricht dieses Resultat auch den Erfahrungen bei der Behandlung mit 0,75 Mol Au mit konzentrierter Schwefelsäure, da in dieser Legierung die Umwandlung nicht mehr auftritt, welche die Spaltenbildung verursacht, so treten auch keine Gewichtszunahmen auf.

#### Die Einwirkung von Salpetersäure auf weiche Gold-Silberlegierungen in der Nähe der Einwirkungsgrenze

Die Gewichtsverluste von weichen Gold-Silberplättchen, die 15 Stunden auf 900° nach dem Walzen erhitzt worden waren, nach je zweistündiger Behandlung mit chlorfreier Salpetersäure von der Dichte 1,3 bei 100° sind in folgender Tabelle angegeben. Wenn Gewichtszunahmen eintraten, sind diese durch Pluszeichen kenntlich gemacht.

Bei 100°  
Gewichtsverluste in 0,001 mg pro 10 cm<sup>2</sup>

1,00	0,55	0,50	0,49	0,48	0,45 Mol Au
1	3	15	108	1621	3611
+3	+1	4	10	215	4212
1	2	8	15	25	4805
+2	+3	3	27	12	4554
+3	1	30	160	1873	17182

Das Gewicht der Goldplättchen schwankt innerhalb der Wägungsfehler nach den 4 je zweistündigen Behandlungen. Dasselbe kann man auch von der Legierung mit 0,55 Mol Au sagen. Bei der Le-

gierung mit 0,50 Mol Au übersteigt die Gewichtsabnahme nach der ersten Behandlung ein wenig die Fehlergrenze. Bei den folgenden Behandlungen liegt die Gewichtsabnahme noch innerhalb der Fehlergrenze, aber ihre Werte haben alle dasselbe Vorzeichen. Die Legierung mit 0,50 Mol Au nimmt also nach 8stündiger Behandlung mit Salpetersäure an Gewicht etwas ab, und zwar übersteigt diese Abnahme die Fehlergrenze der Bestimmung um 0,020 mg. Sinkt der Goldgehalt um 0,01 Mol, so wächst der Gewichtsverlust nach 8stündiger Behandlung um das 5,3fache. Sinkt der Goldgehalt nochmals um 0,01 Mol, so wächst der Gewichtsverlust um das 12fache.

Sinkt der Goldgehalt unter die Einwirkungsgrenze von 0,50 Mol Au, so wächst die Silberabgabe an Salpetersäure nach einer Exponentialfunktion. Dieses Resultat stimmt mit dem von GANS<sup>1)</sup> überein, nach dem die reziproke Geschwindigkeit der Silberabgabe der Gold-Silberlegierungen mit wachsendem Goldgehalt bei Annäherung an die Einwirkungsgrenze von 0,50 Mol Au außerordentlich schnell ansteigt und bei der die reziproke Geschwindigkeit, der Extrapolation nach zu urteilen, unendlich wird.

Bei den früheren zur Orientierung angestellten Bestimmungen<sup>2)</sup> der Silberabgabe von Gold-Silberlegierungen ergaben sich bei den Legierungen mit 0,50 und mehr Mol Au größere Gewichtsverluste als bei den jetzt ausgeführten Bestimmungen, weil früher diese Legierungen in der kochenden Salpetersäure hin und her wirbelten, und sie dabei durch mechanische Abnutzung an Gewicht verloren.

Die Hauptresultate sind folgende:

1. Gold wird praktisch von Schwefelsäure bis zu Temperaturen von 200° nicht angegriffen. Von 10 cm<sup>2</sup> Goldoberfläche lösen sich in 8 Stunden nicht mehr als 0,001 mg. Bei höheren Temperaturen findet eine nicht unerhebliche Auflösung des Goldes statt, die in Schwefelsäure, die zuvor aufgekocht war, erheblich abnimmt.

Salpetersäure von der Dichte 1,3 löst Gold nicht merklich sowohl bei 20° als auch bei 100°. Dagegen löst Salpetersäure von der Dichte 1,5 schon bei 20° erhebliche Mengen von Gold. Mit der Zeit nimmt die Fähigkeit, eine bestimmte Menge Gold zu lösen, ab.

2. Die Gold-Silberlegierungen mit 0,75 und 0,55 Mol Au verlieren bei Behandlungen mit zuvor aufgekochter Schwefelsäure bei 100° pro 10 cm<sup>2</sup> Oberfläche während 4 Stunden nur 0,004 mg und

<sup>1)</sup> R. GANS, Z. phys. Chem. **109** (1924), 53.

<sup>2)</sup> G. TAMMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. **107** (1919), 53.

0,001 mg und bei  $150^\circ$  0,001 mg und 0,003 mg, also Mengen, die schon von der Größenordnung des mittleren Fehlers,  $\pm 0,0075$  mg, sind.

In der folgenden Tabelle sind die Gewichte je einer Netzebene von  $10 \text{ cm}^2$  Inhalt für verschiedene Goldgehalte der Gold-Silber- und Gold-Kupferlegierungen in 0,001 mg angegeben. Außerdem sind noch die Gewichte des Silbers und des Kupfers in je einer Netzebene aufgeführt. Dividiert man die Gewichte des Silbers in einer Netzebene in dem mittleren Wägungsfehler von  $\pm 0,0075$  mg, so erhält man die Zahlen von Netzebenen, welche durch die Wägung noch nachweisbar sind. Diese Zahlen sind unter  $n$  angegeben.

Mol Au	Au-Ag			$n$	Au-Cu			$n$
	Gewicht einer Netzebene	Gewicht des Ag in einer Netzebene			Mol Au	Gewicht einer Netzebene	Gewicht des Cu in einer Netzebene	
0,75	3,66	0,57	26	0,75	3,61	0,35	43	
0,50	3,29	1,16	13	0,50	3,21	0,78	19	
0,25	2,81	1,75	8,5	0,25	2,64	1,30	11,5	

Um die Frage zu entscheiden, ob wirklich nur das Silber der oberen Netzebene von der Säure gelöst wird, müßte man also Plättchen untersuchen, deren Oberfläche mindestens  $120 \text{ cm}^2$  beträgt. Die Ausführung einer solchen Untersuchung erscheint nicht unmöglich.

3. Für die Gold-Silberlegierungen konnte nachgewiesen werden, daß sie bei einem Gehalt von mehr als 0,50 Mol Au beim Behandeln mit Schwefelsäure von  $150^\circ$  keine nachweisbaren Gewichtsverluste erleiden, daß aber schon die Legierung mit 0,49 Mol Au merklich von der Säure angegriffen wird. Etwas ganz Analoges konnte für die Einwirkung von Salpetersäure von der Dichte 1,3 bei  $100^\circ$  auf die Gold-Silberlegierungen gezeigt werden.

Bei den Gold-Kupferlegierungen ist der analoge Nachweis auf dem Wege der Bestimmung durch Gewichtsverluste nicht zu führen, weil in ihnen in den durch die Umwandlung entstehenden Spalten Säure zurückbleibt. Nach der Einwirkung von Salpetersäure bei  $90^\circ$  bildeten sich auf den Legierungen mit 0,48 und 0,49 Mol Au blaue Pünktchen von Kupfernitrat, welche auf den Legierungen mit 0,50 und mehr Mol Gold nach derselben Behandlung nicht erschienen. Es liegt also auch bei diesen Legierungen die Einwirkungsgrenze zwischen 0,49 und 0,50 Mol Au.

4. Durch den Platzwechsel der Gold- und Silberatome bei erhöhter Temperatur gelangen nach Auflösung der Silberatome der

Oberfläche Silberatome aus den tieferen Schichten an die Oberfläche. Die Gewichtsverluste der Gold-Silberplättchen betragen in 8 Stunden pro  $10 \text{ cm}^2$  Oberfläche für die Legierungen mit  $\frac{6}{8}$  und  $\frac{4}{8}$  Mol Au bei  $250^\circ$  0,035 mg und 0,074 mg, bei  $300^\circ$  0,092 mg und 0,193 mg. Außerdem sind diese Gewichtsverluste proportional den in den Legierungen enthaltenen Silbermengen.

Herr Dr. LEO NOWACK von der deutschen Gold- und Silberscheideanstalt in Pforzheim hat auch diese Arbeit, wie viele andere, durch Überlassung des Versuchsmaterials ermöglicht.

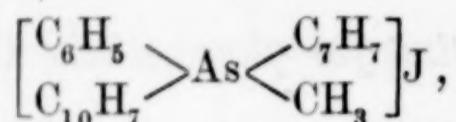
*Göttingen, Institut für physikalische Chemie.*

Bei der Redaktion eingegangen am 30. Juli 1931.

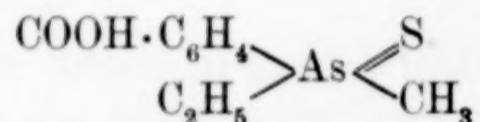
## Arsenooxalsäure und ihre Salze. I.

Von TARA PRASAD BARAT<sup>1)</sup>

BURROWS und TURNER<sup>2)</sup> erhielten eine Lösung von Phenyl- $\alpha$ -Naphthyl-Benzyl-Methyl-Arsoniumjodid



welche eine geringe Rechtsdrehung zeigte. MILLS und RAPER<sup>3)</sup> bewiesen entscheidend, daß Arsen als Asymmetriezentrum fungieren kann, indem sie die optisch reinen enantiomorphen Formen von p-Carboxy-Phenyl-Methyl-Äthyl-Arsinsulfid



herstellten. ROSENHEIM und PLATO<sup>4)</sup> stellten eine Arsen-Koordinationsverbindung mit oktaedrischer Konfiguration her, nämlich Tripyrocatechu-Arsinsäure  $\text{H}[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_3]$ . Arsen scheint demnach das erste Beispiel eines Elements zu sein, das sowohl tetraedrische wie oktaedrische Asymmetrie zeigt.

In all diesen Fällen ist es das fünfwertige Arsenatom, das in der Molekel als Zentrum der Asymmetrie auftritt. Es ist von Interesse, festzustellen, ob sich dreiwertiges Arsen in derselben Weise verhalten kann. Eine Durchsicht der Literatur ergab, daß Bergmann eine Arsenooxalsäure dargestellt hatte durch Kristallisation von Arsentrioxyd aus einer heißen Lösung von Oxalsäure. Die Verbindung sublimierte beim Erhitzen, wobei ein Teil sich zersetzte, da Arsentrioxyd und Oxalsäure im Sublimat nachgewiesen werden konnten. SOUCHAY und LENSSSEN<sup>5)</sup> konnten die Angabe von BERGMANN nicht bestätigen, erhielten aber ein Kaliumsalz der Formel  $\text{K}_3\text{As}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Nach ROSENHEIM<sup>6)</sup>

<sup>1)</sup> Aus dem Englischen Manuscript übersetzt von I. KOPPEL-Berlin.

<sup>2)</sup> G. J. BURROWS, E. E. TURNER, Journ. chem. Soc. **119** (1921), 426.

<sup>3)</sup> W. A. MILLS u. R. RAPER, Journ. chem. Soc. **127** (1925), 2479.

<sup>4)</sup> A. ROSENHEIM u. W. PLATO, Ber. chem. Ges. **58** (1925), 2000.

<sup>5)</sup> A. SOUCHAY u. E. LENSSSEN, Ann. d. Chem. **105**, 55.

<sup>6)</sup> A. ROSENHEIM, Z. anorg. Chem. **20** (1899), 305.

ist diese Verbindung jedoch ein Gemisch von  $KAsO_2$  und  $KHC_2O_4$ . Die Bedeutung einer solchen Verbindung liegt darin, daß eine Säure mit sechs koordinierten Gruppen sich in optisch-aktive Komponenten spalten lassen müßte, während bei einer Verbindung mit vier koordinierten Gruppen diese Möglichkeit nicht vorliegen würde.

Es wurden verschiedene Versuche gemacht zur Herstellung von reiner Arsenooxalsäure, indem man Arsentrioxyd in äquivalenten Mengen und im Überschuß aus heißen Lösungen von Oxalsäure kristallisierten ließ. Hierbei war kein Erfolg zu verzeichnen. Die widersprechenden Angaben über die Existenz der freien Säure und ihrer Salze erforderte eine neue Untersuchung. Deswegen sollte das Gleichgewicht im ternären System  $As_2O_3$ - $H_2C_2O_4$ - $H_2O$  bei geeigneter Temperatur untersucht werden, um über die Existenz und das Stabilitätsgebiet der fraglichen Verbindung Klarheit zu erlangen.

### Versuche

Arsentrioxyd und Oxalsäure (zur Analyse) wurden umkristallisiert und dienten als Ausgangsmaterialien.

**Analysenmethode:** Die gelöste arsenige Säure wurde als  $As_2S_3$  bestimmt. Die in Lösung verbleibende Oxalsäure nach Ausfällung des Arsens wurde als Calciumoxalat in verdünnter essigsaurer Lösung gefällt, durch einen Goochtiegel aus Glas filtriert, mit Alkohol und Äther gewaschen, bei  $80^\circ$  getrocknet und als  $CaC_2O_4 \cdot H_2O$  gewogen.

**Gleichgewichtsbestimmungen:** Die Bestandteile wurden in bestimmten Mengen abgewogen und mit etwa  $75\text{ cm}^3$  Wasser bei einer geeigneten Temperatur oberhalb  $30^\circ$  in einer verschlossenen Flasche von etwa  $100\text{ cm}^3$  Inhalt in Lösung gebracht. Der Flascheninhalt wurde sorgfältig geschüttelt und dann das Gemisch in einen Thermostaten gesetzt, dessen Temperatur auf  $30^\circ \pm 0,05^\circ C$  gehalten wurde, wobei man mehrere Tage schüttelte. Man nahm Erreichung des Gleichgewichts an, wenn die Analyse der Lösung keine Änderung der Zusammensetzung mehr zeigte. Nachdem die festen Phasen von der Flüssigkeit in geeigneter Weise getrennt waren, wurde der „Rest“ analysiert.

Die Analysenergebnisse der verschiedenen gesättigten Lösungen und der „Reste“ sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. In der Tabelle bedeutet: I den Prozentgehalt an  $As_2O_3$ ; II den Prozentgehalt an wasserfreier Oxalsäure und III die Gramme Wasser auf 100 g wasserfreies Salz, wenn die Lösung mit einem der Stoffe gesättigt ist.

Tabelle 1

Flüssige Phase			„Reste“			Feste Phasen
I	II	III	I	II	III	
100	—	4493	100	—	5,20	$\text{As}_2\text{O}_3$
75,7	24,3	3328	—	Oxalsäure	6,85	
62,3	37,7	2525	—	nicht be- stimmbar	7,00	
47,2	52,8	1790	—		7,00	
42,6	57,4	1500	—		6,50	
27,5	72,5	1040	95,3	4,7	9,3	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
15,85	84,15	648,1	96,7	3,3	7,9	
15,60	84,40	605,6	51,8	48,2	19,3	
15,30	84,70	603,4	36,5	63,5	34,4	
16,12	83,88	583,0	0,80	99,20	38,1	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
16,30	83,70	587,9	0,38	99,62	49,2	
9,70	90,30	574,3	—	100	46,2	
—	100	711,2	—	100	45,3	

Wenn man diese Daten nach dem Verfahren von JÄNECKE graphisch wiedergibt, erhält man eine einfache Kurve aus zwei Zweigen mit einem Knickpunkt. Die Löslichkeiten der beiden Komponenten nehmen bei Zusatz der anderen Komponente zu, bis der Schnittpunkt der Kurve erreicht ist, wo ein invariantes System liegt, dessen Lösung im Gleichgewicht ist mit den beiden festen Salzen. Die Analysen der verschiedenen „Reste“ zeigten überdies, daß die Reste aus Arsentrioxyd, wasserhaltiger Oxalsäure oder einem Gemenge der beiden in verschiedenen Mengen bestanden.

Da einige heteropolare Säuren in organischen Flüssigkeiten löslich sind, so wurde versucht, die komplexe Säure in anderen Lösungsmitteln darzustellen. Bei Anwendung von trockenem Äther, Benzol, Aceton, Chloroform und Xylol hatte man keinen Erfolg, während aus Äthylalkohol ein Gemenge von arseniger Säure und Oxalsäure erhalten wurde.

Die Existenz einer festen Arsenooxalsäure ist demnach widerlegt aus einer Untersuchung des Systems  $\text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  bei 30°. Ob eine solche Verbindung bei viel tieferer Temperatur auftreten kann, ist noch fraglich. Die wechselweise Zunahme der Löslichkeit von Oxalsäure und arseniger Säure deuten auf Komplexbildung in Lösung, doch dürften die Komplexe weitgehend in ihre Bestandteile zerfallen sein. Die Arsenooxalate sollen in einer späteren Arbeit behandelt werden.

Herrn Dr. P. B. SARKAR möchte ich für seine freundlichen Ratschläge meinen Dank aussprechen.

**Calcutta (Indien), University College, Chemical Laboratory.**

Bei der Redaktion eingegangen am 12. April 1931.

## Die Bildungswärme von Fluoroxyd

Von H. v. WARTENBERG

Die Herren RUFF und MENZEL<sup>1)</sup> haben dankenswerterweise unter anderem die im hiesigen Institut gemachten Messungen der Bildungswärme von  $F_2O^2)$  einer Nachuntersuchung unterzogen, da ihre eigene Messung<sup>3)</sup> nicht gebührend berücksichtigt sei. Wir hatten die Bildungswärme von  $F_2O$  aus 3 Reaktionen ermittelt:

1. mit KHO zu  $-11,5$  kcal
2. mit HJ zu  $-8,0$  „
3. mit HBr zu  $-14,8$  „ .

Mit Recht bemerken jetzt die Herren RUFF und MENZEL, daß bei 3. die Lösungswärmen von HBr und HF in 45%iger HBr und nicht in Wasser eingesetzt werden müssen, so daß sie jetzt für 3. erhalten  $-9,2$ . Dies bedeutet eine erfreuliche Anpassung an die beiden anderen Werte nach 1. und 2. und gibt im Mittel  $-9 \pm 2$  kcal gegenüber unserem alten Wert  $-11,0$ , also immer noch im starken Gegensatz zu dem Wert der Herren RUFF und MENZEL  $-4,6$ .

An Methode 1 setzen die Herren RUFF und MENZEL noch aus, daß das Gas sich beim vorhergehenden Durchperlen durch KHO noch nicht mit  $H_2O$  gesättigt haben könne und dadurch scheinbar zu wenig  $F_2O$  gefunden sei. In der Tat ist aber vor den eigentlichen Versuchen Luft ohne  $F_2O$  durch die Apparatur geleitet und Gewichtskonstanz der Auffangspirale auf  $\pm 1$  mg festgestellt, was schon deshalb notwendig war, um die Möglichkeit einer so genauen Wägung eines dafür nicht sehr geeigneten Objektes wie die Glasspirale zu prüfen. Der weitere Einwand, das  $F_2O$  könne sich noch nachträglich mit dem gleichzeitig entweichenden  $H_2O$ -Dampf umgesetzt haben, ist mir nicht klar, da ja  $F_2O$  tagelang ohne merkliche Zersetzung über Wasser aufbewahrt werden kann.

Die Herren RUFF und MENZEL sehen ohne unsere Absicht ihre Zahl  $-4,6$  benachteiligt in unserer Zusammenfassung, indem wir

<sup>1)</sup> RUFF u. MENZEL, Z. anorg. u. allg. Chem. **198** (1931), 375.

<sup>2)</sup> v. WARTENBERG u. KLICKOTT, Z. anorg. u. allg. Chem. **193** (1930), 409.

<sup>3)</sup> RUFF u. MENZEL, Z. anorg. u. allg. Chem. **190** (1930), 257.

unseren ein zu großes Gewicht beilegten. Dabei glauben wir aber, sachlich verfahren zu sein, da wir drei, die Herren RUFF und MENZEL eine Methode anwenden, und bei unseren Methoden der gesuchte Effekt immerhin 10% des gemessenen, bei den Herren RUFF und MENZEL 2% ausmacht, ohne natürlich behaupten zu wollen, daß unsere Mittelzahl 16 mal besser sei. Ich glaube aber auch, daß die Herren RUFF und MENZEL die Genauigkeit ihrer Zahl, die sie auf  $\pm 2\%$  „schätzen“, überschätzen. Sie bestimmen mit je zwei veröffentlichten und daher allein beurteilbaren Messungen die Umsatzwärme von  $F_2O$ ,  $F_2$  und  $O_2$  mit  $H_2$  und erhalten ihr Resultat aus der Differenz:  $-254,9 + 2 \cdot 90,9 + 68,5 = -4,6$ .

Da thermochemische Messungen mit größerer Genauigkeit als 1% schwierig sind, daher eine ausführlichere Publikation erfordern und auf wesentlich mehr als 2 Messungen beruhen müssen, damit der „wahrscheinliche Fehler“ einen Sinn hat, darf ich die Genauigkeit ihrer Einzelwerte auf  $\pm 1\%$  ansetzen. Durch Variation der Einzelwerte um  $\pm 1\%$  kann man aber, wie bei der Differenz fast gleich großer Zahlen zu erwarten, Endwerte von +0,4 bis -9,6 erhalten, da kein Grund dagegen spricht, daß nicht auch die extrem ungünstigste Kombination den richtigen Wert repräsentiert. Der Endwert ist also  $-4,6 \pm 5$  kcal. Ich glaube daher nicht unberechtigt zu sein, unsere durch die Korrektion der Herren RUFF und MENZEL jetzt auf -9 nahe zusammengebrachten Werte für genauer zu halten. Es wäre sonderbar, wenn alle 3 Methoden einen systematischen Fehler nach derselben Seite zeigten. In der Vielheit der Methoden, nicht der Versuche, wie die Herren RUFF und MENZEL schreiben, liegt ja eben der Vorteil.

Wir haben uns noch bemüht, direkt die Zersetzungswärme von  $F_2O$  zu messen durch Funken des reinen Gases bei etwa 10 Atm. Druck, es explodiert aber auch dann nicht.

**Danzig, Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule.**

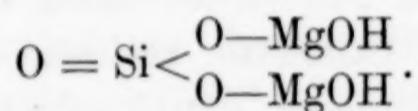
Bei der Redaktion eingegangen am 12. Juli 1931.

## Hydraulischer und weißer Magnesiazenement

Von A. CH. VOURNAZOS.

Die seit vielen Jahren von mir verfolgte Untersuchung der wichtigen Eigenschaften des hydraulischen Faktors der griechischen Santorinerde gegenüber dem Kalkhydrat erweckte in mir den Gedanken, mich mit der Untersuchung der Einwirkung dieser vulkanischen Erde auch auf die Magnesia zu befassen, obwohl die Wissenschaft die Möglichkeit der Erzeugung eines bestimmten hydraulischen kieselsauren Magnesiums bis jetzt für ausgeschlossen hielt.

Beharrliche diesbezügliche Versuche führten mich in der Tat zur Entdeckung eines hydratischen Magnesiumsilicats, welches sich vereinzelt in Form von kristallinischen Nadeln ausscheidet und dessen Analyse eine Konstitution ergab, die durch folgende Formel ausgedrückt werden kann:



Diese Verbindung konnte ich in der reinsten Form erhalten durch Einwirkung von amorpher Kieselsäure (z. B. des kieselsauren Hydrogeles) auf reines Magnesiumoxyd in Gegenwart von Wasser. Die Reaktion geht schon bei gewöhnlicher Temperatur vor sich und verläuft langsam; das Ergebnis ist nun ein hydraulisch gewonnenes Produkt. Dem ganz und gar entsprechend ist auch das Produkt, welches durch Einwirkung der Santorinerde oder der aus ihr gewonnenen amorphen Kieselsäure auf das Magnesiumhydrat entstehen kann. Die unerwarteten Resultate dieser Experimente teilte ich schon vor langer Zeit Herrn HENRY LE CHATELIER mit, um darüber seine Meinung zu wissen. Dieser zeigte sich indessen hinsichtlich der Möglichkeit einer Existenz von hydraulischer kieselsaurer Magnesia zunächst zurückhaltend. „Ihre Schlüsse“, schrieb er mir, „sind zu dem, was wir bis jetzt über die Eigenschaften der Magnesia annehmen, entgegengesetzt.“ Diese Ansicht hatte übrigens dieser Forscher bereits in seinem vortrefflichen Werk „Kieselsäure und Silicate“ (deutsch von H. FINKELSTEIN) vertreten.

Dagegen sprachen die Beobachtungen von J. N. FUCHS<sup>1)</sup> und die später von J. LEMRERG<sup>2)</sup> wiederholten. Jene von geologischem Standpunkt gemachten Untersuchungen betrafen die Erklärung der Bildung feinster Schichten von Magnesiasilicaten, mit denen einige Risse in Carbonatgesteinen an Einschlüssen von Monzonit und Melaphyr ausgefüllt sind. „Diese Silicate,“ schreibt LEMRERG, „sind entweder fast reine Serpentin- oder Tonerdemagnesiaverbindungen. Die Experimente tun dar, daß, wo Magnesia und Kieselsäurelösungen in Spalten zusammentrafen, letztere von einem Magnesiasilicat ausgefüllt werden; wo Kieselsäurelösung in den Pre-dazzit eindrang und die Kieselsäure von Brucit gebunden wurde, bildete sich ein inniges Gemenge von Calcit und Serpentin. Da der Calcit im Vergleich mit dem Magnesiasilicat leicht durch kohlensaures Wasser gelöst wird, so konnte er stellenweise völlig fortgeführt werden und die Hohlräume wurden durch infiltrierende Magnesiasilicate ausgefüllt: es bildeten sich so größere kompakte Massen von Serpentin.“

LEMRERG hatte präzipitiertes ungeglühtes Kieselsäurepulver auf das halbe Gewicht hydratischer Magnesia einwirken lassen und das Ganze mit Wasser angerührt. Er beobachtete eine Erhärtung, dann nach Ablauf von acht Monaten, während welcher Zeit das Gemisch unter Wasser lag, wurde das Silicat unter teilweisem Gelatinieren der Kieselsäure durch Salzsäure zerlegt. Das Experiment beschränkte sich bloß auf diesen Punkt, ohne daß erforscht wurde, welche Verbindung dabei genau entsteht und ob dieselbe an und für sich auch hydraulisch ist.

Herr Professor LE CHATELIER ersuchte mich dann, eigene Versuche zu unternehmen, ihm Muster der Rohmaterialien zu übersenden, mittels deren ich den Magnesiamörtel hergestellt hatte. Ich beeilte mich sofort, Mengen von genau denselben Stoffen, die ich bei meinen Experimenten verwendete, zu seiner Verfügung zu stellen, damit er unter gleichen Versuchsbedingungen die gleichen Untersuchungen wiederholen konnte. Seine Ergebnisse stimmten nun vollkommen mit den meinen überein, und so kam er schließlich zu der Überzeugung, daß sich in der Tat ein wasserhaltiges, kieselsaures Magnesium bilden kann, das für sich einen hydraulischen Mörtel darstellt, der wieder sämtliche allgemeine Eigenschaften der bisher bekannten hydraulischen Produkte besitzt.

Ich paßte nachher die Schlüsse der Laboratoriumsuntersuchungen der Praxis an und ersetzte die durch chemischen Weg

<sup>1)</sup> J. N. FUCHS, Gesammelte Schriften, S. 264 ff.

<sup>2)</sup> J. LEMRERG, Zeitschr. d. deutsch. geol. Ges. 1872, S. 260.

gewonnene Magnesia der Mischung durch den in normaler Weise gebrannten, natürlichen Magnesit. Ich verband so zwei ausgezeichnete griechische Naturstoffe miteinander, d. h. die Santorinerde mit dem Magnesit von Euböa.

Die unverarbeitete Santorinerde, wie sie aus verschiedenen Gegenden der Santorininsel und der ihr benachbarten Inselchen in den Handel gelangt, zeigt eine einigermaßen ungleiche chemische Konstitution. Doch aus zahlreichen Analysen, die ich von Proben jeder Herkunft machte, kam ich zu folgenden Zahlen, die einerseits den Durchschnitt der analytischen Ergebnisse darstellen und andererseits ein klares Bild von der Zusammensetzung der santorinischen Puzzolane geben; 100 Teile davon enthalten:

$\text{SiO}_2$	65,20	$\text{MgO}$	1,85
$\text{Al}_2\text{O}_3$	12,85	$\text{K}_2\text{O}$	4,19
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	6,32	$\text{Na}_2\text{O}$	2,60
$\text{CaO}$	3,15	$\text{H}_2\text{O}$	3,10

Dazu kommt noch ein kleiner Bruchteil (hier 0,74%), der aus Manganoxydul und in Wasser löslichen Salzen besteht, d. h. Calciumsulfat, Natriumsulfat- und Chlorid, wie auch lösliche Magnesiumsalze.

Der wichtige hydraulische Bestandteil der Santorinerde, wie ich schon vor langer Zeit bewiesen habe<sup>1)</sup>, ist die amorphe Kieselsäure. Letztere befindet sich in der Santorinerde in wasserhaltigem Zustand, was ihr eine besondere Reaktionsfähigkeit verleiht. Wenn nämlich die Santorinerde bis 760° calciniert wird, so verlangsamt sich die Zeit der Erhärtingsreaktion um das Zehnfache, und bei einer Temperatur von über 1000° verhält sich die Puzzolane träge. Was nun die Bestimmung des in der natürlichen Erde vorhandenen Durchschnittsgehaltes der amorphen Kieselsäure anbelangt, so benutzte ich nicht die gewöhnliche Behandlung mit Kaliumhydroxyd, da schon letzten Endes relativ schwache Lösungen — 5% — davon sogar die kristallinische und hydraulisch inerte Kieselsäure angreifen können; deswegen behandelte ich mehrmals Proben von verhältnismäßig grobkörniger Santorinerde mit der 40fachen Menge einer 3,5% wasserfreies Natriumcarbonat plus 1% Natriumhydroxyd enthaltenden Lösung. Dies geschah bei Wasserbadtemperatur und jedesmal für die Mindestdauer von einer halben Stunde, bis sich nichts mehr von amorpher Kieselsäure auflösen konnte.

Aus zahlreichen, von mir und meinen Mitarbeitern immer nach derselben Methode ausgeführten Analysen schließe ich, daß sich die amorphe Kieselsäure in der natürlichen, santorinischen Puzzolane in

<sup>1)</sup> A. C. VOURNAZOS, Berichte der Akademie zu Athen 2 (1927), 224.

einer Menge von 17—19% befindet. Und alle von mir über die Zusammensetzung und das Verhalten des mit Santorinerde bereiteten Mörtels angestellten Versuche sind auf Grund des Durchschnittes (18%) dieses Gehaltes gemacht. Die zum Zwecke der chemischen Analysen und mechanischen Prüfungen verwendete Santorinerde war die, welche aus dem natürlichen Rohprodukt durchgängig für Sieb Nr. 60 (493 Maschen pro Quadratzentimeter) stammte.

Nach der oben angeführten Formel des sich bei der Erhärtung des Mörtels bildenden Magnesiumhydrosilicats können wir berechnen, daß 18 Gewichtsteile amorpher Kieselsäure, d. h. 100 Teilen Santorinerde, 24 Teile reiner Magnesia oder 30 Teile gebrannten Magnesits von z. B. 80% reinem Magnesiumoxyd entsprechen. Beide Bestandteile werden in Form eines gleich feinen Pulvers, und zwar des durch das Sieb Nr. 60 hindurchgehenden, genommen; sie werden vollkommen trocken vermischt, dann mit Wasser im Verhältnis von ungefähr 30% angerührt. Das Abbinden des so entstandenen normalen Teiges vollzieht sich an der Luft nach 48 und im Süßwasser nach 90 Stunden. Zur Herstellung eines ternären Mörtels wird der erwähnten pulverigen Mischung Normalsand im Verhältnis von 21% hinzugefügt, der, wie aus den Experimenten hervorgegangen ist, sich als der zweckmäßigste erweisen ließ. Nun ist die endgültige Zusammensetzung des Luft- oder auch des hydraulischen Mörtels in Gewichtsprozenten und in rund ausgedrückten Zahlen die folgende:

Gemahlene Santorinerde . . . . .	61
Gemahlener gebrannter Magnesit . . . . .	18
Normalsand . . . . .	21

Dem vollkommen homogen gemischten, trockenen Mörtel wurde das Wasser in einer Menge von genau 21,75% hinzugefügt, und die so entstandene erdfeuchte Mischung, wie üblich durch Einschlagen mittels Fallramme verdichtet. Die zum Eintauchen bestimmten Probekörper blieben vorerst zwecks Abtrocknung 24 Stunden an der Luft, und dann wurden sie unter Wasser gelegt. Hier seien die Ergebnisse der Durchschnittsfestigkeit des Magnesiamörtels angeführt und in Kilogramm pro Quadratzentimeter Oberfläche ausgedrückt:

Alter des Probemörtels	An der Luft		Im Süßwasser	
	Zugfestigkeit	Druckfestigkeit	Zugfestigkeit	Druckfestigkeit
Von 7 Tagen	6,50	81	5,35	65
,, 28 ,,	9,25	105	6,80	72
,, 3 Monaten	14,50	144	10,75	98
,, 6 ,,	18,50	181	14,20	118
,, 12 ,,	21,20	201	17,75	141

Das Maximum der Festigkeit wurde nach Ablauf von  $1\frac{1}{2}$  Jahren erzielt und erreichte an der Luft eine Zugfestigkeit von 38 kg pro Quadratzentimeter und eine Druckfestigkeit von 285 kg pro Quadratzentimeter; sowohl der Luft- als auch der hydraulische Mörtel bewahrten ein absolut beständiges Volumen. Als sehr kalkarm greift er das Eisen weniger an als der Portlandzement, haftet jedoch ebenso fest an ihm wie letzterer. Der Ausdehnungskoeffizient des hydraulischen Magnesiamörtels betrug bei einjährigen Probestücken 0,0151 mm, stand also dem des gehämmerten Eisens am nächsten.

Die besondere Eigenschaft des durch Santorinerde hergestellten Magnesiamörtels liegt darin, daß er nach erfolgter Erhärtung, auch ohne die geringste oberflächliche Verwitterung zu erfahren, an der Luft vollkommen kompakt bleibt. Der kalkige Mörtel der vulkanischen Erde dagegen, nicht einmal der unter Wasser gelegene, ausgenommen wenn er nach voller Erhärtung für einige Zeit der trockenen Luft ausgesetzt wird, zeigt eine körnige, abkratzbare und leicht brüchige Oberfläche. Daher die auf alter Erfahrung beruhende Kenntnis von dem Anmachen des santorinischen Mörtels mit Meerwasser, oder noch besser die erheischte Vorsicht, dem für Luftbauten bestimmten santorinischen Kalkmörtel hygrokopische Stoffe (z. B. Calciumchlorid im Verhältnis von etwa 1%) zuzusetzen. Durch solche Substanzen nimmt die Dicke der wäßrigen Schicht zu, welche sich durch Capillaritätserscheinung auf der Körneroberfläche und in deren Zwischenräumen sammelt.

Der Unterschied zwischen beiden Sorten von santorinischen Mörteln besteht in der Verschiedenheit der in diesen gebildeten hydraulischen Verbindungen, von denen diejenige des Kalkmörtels, d. h. das Monocalciumhydrosilicat von der Formel  $\text{SiO}_2\text{CaO}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , allmählich unter dem Einfluß der trockenen Luft oder schneller unter direkter Sonnenstrahlung auswittert, während die hydraulische Verbindung des Magnesiamörtels weder ausblüht noch verwittert. Die daraus präparierten Probekörper besitzen, auch nach langjährigem Luftaufenthalt, eine ebene und glatte Oberfläche, und was Brüchigkeit anbelangt, so sind sie ebenso dicht wie die aus künstlichen Zementen gewonnenen.

Der aus Santorinerde entstandene Magnesiamörtel sieht grauweiß aus. Die gleichförmige Grundmasse erscheint ganz besät von kleinen, schwärzlichen Körnchen aus Obsidian, der eine natürliche Beimischung dieser Erde darstellt. Man kann 5% des Sandes, den man dem Mörtel hinzuzufügen pflegt, durch eine Mineralfarbe

(z. B. Eisenrot oder eine der verschiedenen künstlichen Ultramarinfarben) ersetzen. Der so entstehende farbige Mörtel zeigt eine kaum merkliche Veränderung seiner mechanischen Festigkeit.

#### Weißer Zement

Nachdem ich weiter im binären Magnesiamörtel die Santorinerde durch künstlich hergestellte Kieselsäure ersetzte, erhielt ich zuerst das ausgesprochene hydraulische Magnesiumsilicat, aber auch den ersten weißen hydraulischen Mischzement. Die Mischung, die ich damit herstellte, bestand aus 100 Gewichtsteilen gebrannten Magnesits (90% MgO), 67,5 Teilen technischer amorpher Kieselsäure und 70 Teilen weißen Sandes oder feiner Quarzbröckelchen, jedenfalls durchgängig für Sieb Nr. 30. Der im Trockenen und in vollkommenster Weise gemischte weiße Zement wird mit Wasser bis zur Bildung eines konsistenten Breies angerührt, der sich an der Luft nach 40 Stunden vollkommen abbindet. Das Erhärtungsprodukt besteht aus reinem wasserhaltigen, kieselsauren Dimagnesium und dem zugesetzten Quarze. Die kristallinischen Nadelchen des Magnesiumsalzes kann man dann deutlich an der Oberfläche der erhärteten Proben unterscheiden.

Der Luft- und hydraulische Mörtel erscheint als weiße, dem Marmor ähnliche und besonders homogene Masse, die gleichfalls ein beständiges Volumen besitzt. Abgesehen davon verträgt der weiße LuftpörTEL sowohl das durch Metallschleifzeuge erfolgende Polieren, als auch das Bohren, wodurch eine vollkommene Nachahmung des Marmors erreicht wird. Obwohl der weiße Mörtel 69% des hydraulischen Faktors enthält, zeigte er sich während seiner mechanischen Prüfung dem ausgezeichneten, durch Santorinerde gewonnenen Mörtel in bezug auf Festigkeit nicht überlegen.

Die zur Herstellung des weißen wie auch des grauen Mörtels benötigte, gebrannte Magnesia entsteht aus Magnesitstein, der nicht jenseits der Grenze seiner chemischen Abspaltung zu Magnesiumoxyd calciniert werden darf, d. h. bei einer Temperatur von 900° C. Dieses Rohmaterial heißt in Griechenland „Leukolithos“ (Weißstein) und wird in den Bergwerken Nordeuböas gewonnen. Das Feld dieses Magnesits ist in einem Lager von Serpentin eingeschlossen und erstreckt sich über eine Länge von etwa 18 km, von Limni östlich bis Kymassion westlich am Ägäischen Meer. Die Breite des Lagers schwankt zwischen fünf Kilometern nach Osten und sieben nach Westen. Die beste Sorte dieses Magnesits befindet sich in Mantoudi, Daphnopotamos,

Limni, Pyli, Afration und Hagia Anna; unter diesen Sorten wieder wird das beste Erzeugnis in Daphnopotamos gewonnen, das etwa 5 km vom Bergwerk Mantoudis entfernt ist.

Die verschiedenen Sorten des euböischen Magnesits erscheinen amorph bis kryptokristallinisch und von ausgesprochen weißer Farbe. Bald kann die Farbe durch den im Mineral mitenthaltenen Serpentin leicht grünlich sein, bald wieder durch das Eisen rötlich oder gelblich. Die Härte des Minerals schwankt normalerweise zwischen 3,5 und 4,5; ein niedrigerer Grad wäre auf ein größeres Kalkverhältnis zurückzuführen, ein Umstand, welcher das Mineral immer zerreiblicher macht. Man kann auch seltener Sorten finden, die eine Härte 5 und darüber besitzen. Dies beruht dann auf einem höheren Gehalt an Kieselerde.

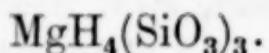
Die chemische Zusammensetzung der besseren Sorte von Daphnopotamos ist die folgende:

Siliciumdioxyd . . . . .	0,86%
Tonerde und Eisenoxyd . . . . .	0,55%
Kalk . . . . .	0,55%
Magnesia . . . . .	46,94%
Feuerverluste . . . . .	51,10%

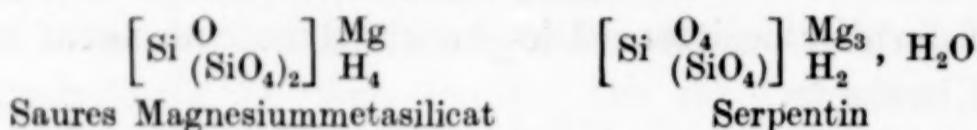
Ein solches Produkt enthält 98,57% Magnesiumcarbonat, und sein fertiges Brenngut besteht aus etwa 96% Magnesium. Aber zur Herstellung des hydraulischen Magnesiamörtels dient, wie gesagt, auch der an Magnesia ärmere gebrannte Magnesit.

Durch das Brennen des Magnesitsteines, nur bis zu seiner vollkommenen Abspaltung, wird die Magnesia in amorphem Zustand gewonnen, wobei sie die größte Reaktionsfähigkeit zeigt und leicht Kohlensäure aus der Luft absorbieren kann. Zur Erzeugung einer feuerfesten Magnesia muß das Brennen 1500° überschreiten, wodurch ein sozusagen inertes und dem natürlichen Periklas analoges Produkt gewonnen wird. Die sogenannte gesinterte Magnesia wird durch das Brennen der an  $Fe_2O_3$  reicherem Magnesite (3—5%) bei etwa 1700° Temperatur gewonnen, bei der das sich bildende Magnesiumferrat die Sinterung des Steines hervorruft. Diese Sintermagnesia ist aber bezüglich der Reaktionen im allgemeinen noch langsamer und wegen ihrer hohen Brenntemperatur kostspielig, während sich das erste und in Form von feingemahlenem Pulver reaktionell aktive Brenngut sobald hydratisiert und das daraus entstehende Magnesiumhydroxyd gleich auf die amorphe Kieselsäure zu reagieren beginnt, mit der es dann ohne jegliche Volumveränderung die obenerwähnte hydraulische Verbindung bildet.

Die Möglichkeit, aus Magnesia und Kieselsäurelösungen Serpentin technisch herzustellen, woran LEMRERG (l. c.) dachte, besteht nicht. Die Einwirkung einer Kieselsäurelösung oder auch von kieselsauren Alkalien auf Magnesiumsalze gibt einen gelatinösen Niederschlag, der sich weder zusammenballen noch erhärten kann. HELDT<sup>1)</sup>, der als erster diese Reaktion studierte, gab dem entstehenden Körper die Formel:



Damit ich nun den Unterschied, welcher zwischen diesem und dem Serpentin vorliegt, zeigen kann, führe ich die koordinativ dargestellten Formeln beider Verbindungen an:



In diesen Formeln spielt Silicium die Rolle des Zentralatoms. Die erste obiger Verbindungen kann leicht aus einer Magnesiumchloridlösung durch Einwirkung eines Alkalisilicates oder auch einer kolloidalen Kieselsäurelösung gewonnen werden. Und es muß dabei betont werden, daß dieselbe absolut keine Löslichkeit im Wasser zeigt und infolgedessen auch keine hydraulische Eigenschaft besitzt.

Das während der Erhärtungsreaktion des Magnesiamörtels entstehende hydratische Dimagnesiumsilicat, dessen direkte Bildung ich ohne weiteres anerkenne, hat dieselbe chemische Konstitution wie das unter dem Namen Villarsit bekannte Mineral:  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . — Diese Verbindung, technisch wie erwähnt gebildet, wird weder von der Kohlensäure der Luft, noch von den im Süß- bzw. Meerwasser gelösten Salzen angegriffen. Die daraus bestehenden, schon an der Luft oder im Wasser erhärteten Probekörper, verlieren ihre Konsistenz und ihre hydraulischen Eigenschaften nur dann, wenn sie zu starkem Verglühen gebracht werden. Dieses Phänomen, übrigens allen hydraulischen Mörtelarten im allgemeinen angehörig, beweist auch indirekt den Mechanismus der hydraulischen Abbindung des aus Santorinerde erhaltenen Magnesiamörtels.

<sup>1)</sup> HELDT, Journ. prakt. Chem. **94**, 157.

**Athen, Chemisch-technisches Institut der technischen Hochschule.**

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Juli 1931.

## Reaktionen im festen Zustande bei höheren Temperaturen

VIII. Mitteilung<sup>1)</sup>

### Die Bestimmung von Reaktionsgeschwindigkeiten bei Umsetzungen, die mit einer Gasabgabe verbunden sind

Von WILHELM JANDER und ERNA HOFFMANN

Mit 5 Figuren im Text

Um einen näheren Einblick in das Wesen der Reaktionen im festen Zustand und damit in die Eigenschaften des festen Körpers überhaupt zu erhalten, ist es notwendig exakte Messungen der Reaktionsgeschwindigkeit bei verschiedenen Temperaturen vorzunehmen. Dazu sind am besten solche Umsetzungen geeignet, die mit einer Gasabgabe verbunden sind, wie z. B.



Denn damit können wir stetige Bestimmungen vornehmen, indem man die in bestimmten Zeiten abgegebenen Mengen Gas nach irgend-einer Methode ermittelt. Solche Messungen hatten wir auch schon ausgeführt, als der eine von uns sich diesem Arbeitsgebiet zuwandte. Die Resultate wurden hauptsächlich in den beiden ersten Mitteilungen veröffentlicht.<sup>2)</sup> Wir konnten damals beweisen, daß die Reaktionen im festen Zustand in der Weise zustande kommen, daß an der Berührungsfläche zweier verschiedenartiger Körner eine dünne Haut des Reaktionsproduktes entsteht und daß dann die Komponenten irgendwie durch dieses diffundieren. Die Formulierung der Reaktionsgeschwindigkeit ergibt sich demnach aus den Diffusionsgesetzen, wenn die Diffusion langsamer verläuft als die eigentliche Reaktion, was im allgemeinen auch der Fall sein wird. Bei einem pulverförmigen Gemisch, in der die eine Komponente, und zwar diejenige, die hauptsächlich durch das Reaktionsprodukt diffundiert, überwiegt, erhält man unter den obigen Gesichtspunkten bei isotherm geleiteten Prozeß die Gleichung:

<sup>1)</sup> VII. Mitteilung, Z. anorg. u. allg. Chem. 196 (1931), 322.

<sup>2)</sup> W. JANDER, Z. anorg. u. allg. Chem. 163 (1927), 1; 166 (1927), 31.

$$\left(1 - \sqrt[3]{\frac{100-x}{100}}\right)^2 = \frac{2Dc_0}{r^2} \cdot z = k' \cdot z. \quad (1)$$

Dabei bedeuten  $D$  der Diffusionskoeffizient,  $c_0$  die Konzentration der diffundierenden Teilchen in dem Reaktionsprodukt an seiner Berührungsfläche mit den Ausgangskomponenten,  $r$  der Kornradius derjenigen Komponente, die im Unterschluß vorhanden ist,  $z$  die Zeit und  $x$  der prozentuale Umsatz. Für die Temperaturabhängigkeit von  $k'$  besteht die Gleichung:

$$k' = C \cdot e^{-\frac{q}{R \cdot T}} = C \cdot e^{-\frac{a}{T}}. \quad (2)$$

Hier sind  $T$  die absolute Temperatur,  $R$  die Gaskonstante in Calorien,  $C$ ,  $q$  und  $a$  Konstanten.  $q$  ist die Mindestenergie in Calorien, die nötig ist, damit ein Teilchen von Gitterpunkt zu Gitterpunkt springen kann. Wir haben diese Größe als Ablösearbeit bezeichnet. In  $C$  stecken verschiedene, zum Teil noch nicht aufgeklärte Faktoren, so unter anderem auch die Anzahl wanderungsfähiger Teilchen.<sup>1)</sup>

Im Laufe der allgemeinen Untersuchungen über die Reaktionsgeschwindigkeiten stellte es sich nun heraus, daß manche Pulvergemische, auch wenn ihre Umsetzungen isotherm geleitet waren, der Gleichung (1) nicht folgten, andere wieder bei dem gleichen System sehr gut. Es war daher notwendig, die einzelnen Bedingungen festzulegen, unter denen man der Theorie am nächsten kommt und die Gründe zu erkunden, warum Theorie und Praxis des öfteren nicht übereinstimmen.

Die Messung der Reaktionsgeschwindigkeit wurde früher in der Weise ausgeführt, daß in einem abgeschlossenen System das Substanzgemisch schnell auf die gewünschte Temperatur erhitzt und die abgegebene Gasmenge durch die Druckzunahme bestimmt wurde. Dieses Verfahren hatte noch verschiedene Mängel. So konnte man nur bei geringen Anfangsdrucken einigermaßen exakte Messungen durchführen. Außerdem war das Temperaturgefälle zwischen Ofen und Meßapparatur bei den verschiedenen Drucken nicht völlig konstant. Wir sind daher dazu übergegangen, die abgegebene Gasmenge bei konstantem Druck durch Volumzunahme zu bestimmen. Mit einer solchen Versuchsanordnung erhielten wir wesentlich bessere und einwandfreie Resultate.

<sup>1)</sup> W. JANDER u. W. STAMM, Z. anorg. u. allg. Chem. 190 (1930), 85.

Da die hier angewandte Apparatur nicht nur für die Bestimmungen von Reaktionen im festen Zustande, sondern auch ganz allgemein für solche Vorgänge, bei denen bei höherer Temperatur eine Gasabgabe stetig verfolgt werden soll, anwendbar ist, soll sie im nachstehenden etwas näher beschrieben werden. Im Anschluß daran wird an mehreren Reaktionen gezeigt, was zu beachten ist, damit den theoretischen Vorstellungen Genüge geleistet ist.

#### Apparatur und Versuchsvorgang

In Fig. 1 ist die Anordnung schematisch dargestellt. Ein mit Schliff an eine Glaskappe  $K$  anschließbarer Quarzfingertiegel  $Q$  ( $r = 0,7$  cm,  $h = 20$  cm) steht in einem elektrischen Ofen  $E.O.$ . Die

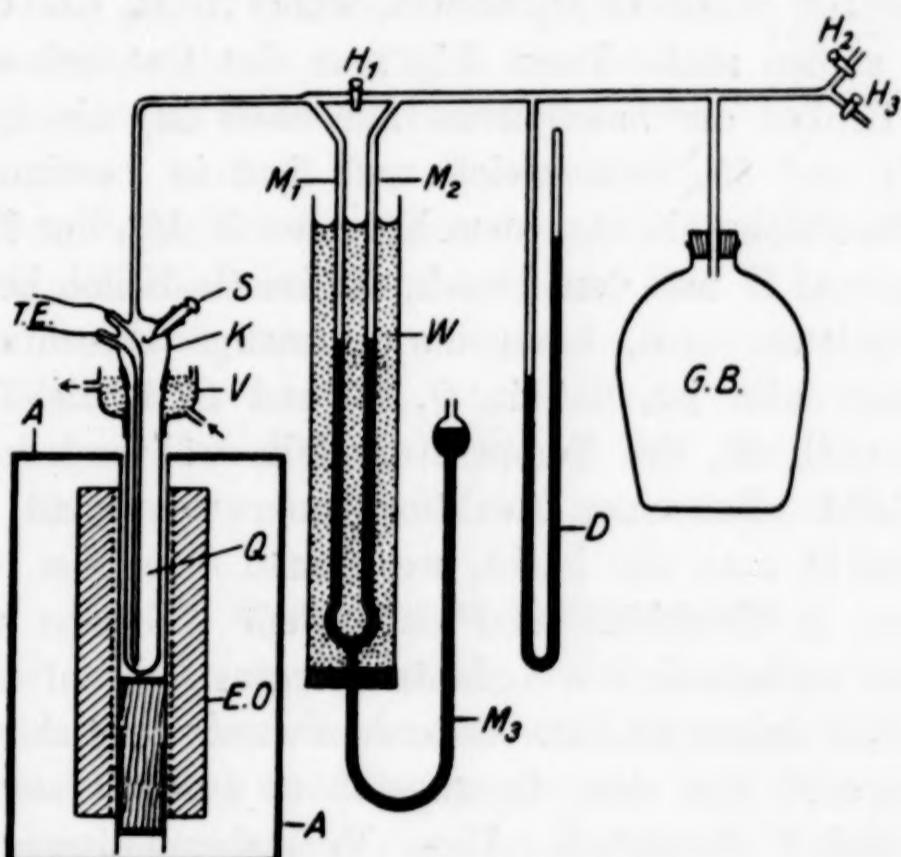


Fig. 1

Temperaturmessung erfolgt durch das geeichte Thermoelement T.E., dessen Drähte isoliert und vakuumdicht durch die Glaskappe  $K$  geführt sind und dessen heiße Lötstelle sich am Boden des Quarztiegels befindet. An der Glaskappe  $K$  ist ein kleiner drehbarer Glassöpsel  $S$  mit angeschmolzenem Metallbügel angebracht, an dem während des Anheizens des Ofens und des Quarzgefäßes ein Platinriegelchen mit dem abgewogenen Substanzgemisch hängt. Ist die Temperatur erreicht und genügend konstant, so wird durch Drehung des Stöpsels  $S$  der Tiegel zum Herunterfallen gebracht. Auf diese Weise gelingt es, die Anheizperiode der Substanz auf ein Minimum

von 1—2 Minuten herabzudrücken. An die Glaskappe  $K$  ist weiter eine Capillare angeschmolzen, die zu den anderen Teilen der Apparatur führt. Diese sind das dreischenkelige Meßmanometer  $M$  mit dem Hahn  $H_1$ , das in dem Wassermantel  $W$  mit konstant gehaltener Temperatur sich befindet, das Druckmanometer  $D$  und ein großer Gasballon mit einem ungefährten Fassungsvermögen von 15 Litern, der dazu dient, damit sich der Gesamtdruck durch die Gasabgabe nicht verändert. Die Hähne  $H_2$  und  $H_3$  schließen von der Vakuumleitung und der Außenluft bzw. von einer Gasentwicklungsrichtung ab. Zur Bestimmung des im Quarzgefäß abgegebenen Gases verfährt man nun in der Weise, daß man zunächst bei geschlossenem Hahn  $H_1$  die Stellung der Absperrflüssigkeit, bei uns Quecksilber, in dem geeichten Schenkel  $M_1$  abliest, wobei in  $M_2$  das Quecksilber gleich hoch stehen muß. Dann läßt man das Gas sich entwickeln, hält durch Senken des beweglichen Schenkels  $M_3$  die Quecksilberhöhe in  $M_1$  und  $M_2$  stets gleich und liest in bestimmten Zeitabständen die Höhen ab. Aus dem Volumen in  $M_1$ , der Temperatur im Wassermantel  $W$  und dem Druck, der im Gasballon herrscht und durch  $D$  ermittelt wird, kann die Gasmenge berechnet werden. Voraussetzung dafür ist, daß in  $Q$ ,  $W$  und G.B. die Temperatur und von  $Q$  nach  $M_1$  das Temperaturgefälle während der Messung konstant bleibt. Bei einer Reaktionsdauer von nicht über zwei Stunden erreicht man das leicht, wenn man den Ofen noch durch Asbestplatten  $A$  abschirmt und nach dem Anheizen mindestens zwei Stunden wartet, bis die Außentemperatur sich auf die Heizung durch den Ofen eingestellt hat. Außerdem wurde der Schliff zwischen der Glaskappe  $K$  und dem Quarzgefäß  $Q$  durch Wasser gekühlt, das das Gefäß  $V$  durchfloß. Diese Versuchsanordnung läßt sich bei den verschiedensten Drucken bis zu einer Atmosphäre und bei Temperaturen bis zu etwa  $1100^\circ$  benutzen. Sie versagt nur, wenn man sehr kleine Substanzmengen bei höheren Drucken verwenden muß.

Die Messung einer Reaktion erfolgt nun in folgender Weise: Nachdem man das Pt-Tiegelchen mit der abgewogenen Substanz an den Metallbügel gehängt hat, bleibt die ganze Apparatur über Nacht unter möglichst großem Unterdruck, um auf Dichtigkeit zu prüfen. Dann wird der Ofen angeheizt, der gewünschte Druck eingestellt, wobei  $H_1$  offen ist, und zwei Stunden auf der Meßtemperatur konstant belassen. Nach Schließen von  $H_1$  liest man die Stellung des Quecksilbers im Meßmanometer bei gleicher Höhe von

$M_1$  und  $M_2$  ab, läßt das Pt-Tiegelchen herunterfallen und bestimmt zuerst alle zehn Sekunden die Quecksilberhöhe und die Ofentemperatur, die sich im Augenblick des Herunterfallens etwas verringert, aber nach zwei Minuten die alte Höhe wieder erreicht hat. Nach 4—5 Minuten braucht dann nur noch je nach der Reaktionsgeschwindigkeit alle 1—5 Minuten, später alle 10 Minuten abgelesen zu werden. Es ist sehr wichtig, daß man bei Beginn in der beschriebenen Weise verfährt. Denn einmal geben die Pulver beim Anheizen sehr oft Spuren von Gas oder Feuchtigkeit ab. Weiter ist von der gemessenen Zeit ein Teil der Erhitzungszeit abzuziehen. Man erhält für den Anfang eine Volumenzunahme mit der Zeit, wie sie schematisch in Fig. 2 verzeichnet ist. Im Augenblick des Herunterfallens der Substanz einen Anstieg des Volumens bis Punkt  $b$ , dann kurze Zeit Konstanz und schließlich, durch die Reaktion hervorgerufen, eine erst langsame, dann schneller werdende Zunahme. Um die richtigen Verhältnisse zu erhalten, ist die Kurve  $c-d$  nach rückwärts zu extrapolieren. Die Strecke  $0-b$  ist bei der Berechnung des Umsatzes, die Strecke  $0-a$  von der gemessenen Zeit abzuziehen.

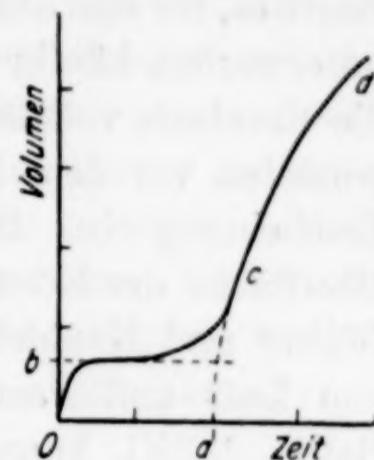


Fig. 2  
Beginn der Reaktion

#### Die Vorbereitung der Substanzgemische

Wie wir schon in der Einleitung erwähnten, kam es des öfteren vor, daß eine Reihe von Gemischen sich gar nicht in das gewohnte Bild einreihen ließen, andere dagegen, die aus den gleichen Verbindungen bestanden und nur anders hergestellt waren, gut. Nach einer größeren Anzahl von Versuchen wurde gefunden, daß einmal die Ausgangskomponenten längere Zeit auf möglichst hohe Temperaturen, wenn angängig kurz unterhalb des Schmelzpunktes, erhitzt werden müssen. Weiter ist zu beachten, daß die Korngröße innerhalb des Pulvers nicht zu stark verschieden sein darf. Besonders allerfeinster Staub ist zu vermeiden. Die Gründe für eine solche Vorbehandlung sind leicht einzusehen: Arbeitet man mit nicht gesiebten Pulvern, also mit einer Mischung verschiedenster Korngröße, so werden zuerst die kleinen Körner und besonders der feinste Staub wegreaktieren, während die größeren Teilchen zurückbleiben, da sie selbstverständlich langsamer reagieren. Stellt man die mit einem solchen Pulvergemisch erhaltenen Werte graphisch

dar, indem man den Ausdruck  $\left(1 - \sqrt[3]{\frac{100-x}{100}}\right)^2$  in Abhängigkeit von der Zeit aufträgt, so resultieren nicht gerade Linien, wie die Gleichung (1) es verlangt, sondern nach einer ziemlich steilen Anfangsstrecke folgt bald eine Verflachung der Kurve.

Wenn das Ausgangsmaterial nicht lange genug erhitzt war, so zeigte es, für sich allein der gleichen Versuchsweise wie die Mischungen unterworfen, häufig noch eine beträchtliche Gasabgabe, die natürlich die Resultate vollständig verfälschte. Je höher und länger die Komponenten vor dem Mischen erhitzt waren, desto weniger trat diese Erscheinung ein. Das beruht sehr wahrscheinlich darauf, daß die Oberfläche der Körner durch Rekristallisation glatter wird, die feinen Löcher und Kanälchen verschwinden und dadurch eine Absorption von Luft und Feuchtigkeit stark verringert wird. Beim System  $\text{BaCO}_3 + \text{SiO}_2$  konnte die unerwünschte Gasabgabe ganz zum Verschwinden gebracht werden. Bei den anderen hier untersuchten Reaktionen,  $\text{BaCO}_3 + \text{Nb}_2\text{O}_5$  und  $\text{CaCO}_3 + \text{MoO}_3$  war das nicht ganz der Fall. Doch gelang es bei genügend langem und hohem Erhitzen der Komponenten immer, dies soweit zu beschränken, daß Luft und Feuchtigkeit in den ersten Sekunden, während der das Gemisch auf die Versuchstemperatur gebracht wurde und noch bevor  $\text{CO}_2$ -Entwicklung eintrat, abgegeben wurde.

Auch wenn bei gleicher Korngröße ein System keine unerwünschte Gasentwicklung zeigte, kam es bei nicht genügend hocherhitzten Ausgangskomponenten vor, daß der Versuch der Theorie nicht entsprach. Hier spielt ebenfalls die Rauheit der Oberfläche die ausschlaggebende Rolle. Je rauer die Oberfläche ist, desto mehr Berührungs punkte haben die einzelnen Körner miteinander und um so größer wird die Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion sein. Dieses fällt aber weg, sowie die Oberfläche wegreagiert ist.<sup>1)</sup>

Die Vorbehandlung, der die Komponenten unterworfen werden müssen, entspricht auch der Ableitung der theoretischen Gleichungen, die unter der Voraussetzung gemacht wurde, daß die Körner Kugeln mit glatter Oberfläche und gleichem Radius sind. Es soll hier noch bemerkt werden, daß wir bei den früheren Untersuchungen<sup>2)</sup> der Reaktionen  $\text{BaCO}_3 + \text{SiO}_2$ ,  $\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2$  und  $\text{CaCO}_3 + \text{MoO}_3$  ge-

<sup>1)</sup> In einer weiteren Mitteilung werden wir auf diese Verhältnisse näher eingehen. Vgl. dazu auch I. A. HEDVALL u. W. ANDERSSON, Z. anorg. u. allg. Chem. 193 (1930), 29.

<sup>2)</sup> W. JANDER, Z. anorg. u. allg. Chem. 163 (1927), 1.

fühlsmäßig die Einzelsubstanzen richtig vorbehandelten, ohne den eigentlichen Grund zu kennen. Bei der Reaktion  $\text{BaCO}_3 + \text{WO}_3$ <sup>1)</sup> dagegen, bei der wir eine Abweichung von der einfachen Theorie festgestellt und sie mit der Nichtmöglichkeit, den Prozeß isotherm zu führen, gedeutet hatten, war das nicht ganz der Fall. Es ist daher notwendig dieses System noch einmal genau durchzumessen. Im nachfolgenden wollen wir nun zur Erläuterung, daß bei der angegebenen Vorbehandlung die theoretischen Vorstellungen mit der Praxis gut übereinstimmen, eine Messung aus dem System  $\text{BaCO}_3 + \text{SiO}_2$ , das noch einmal genau durchgemessen wurde, anführen. Außerdem erfolgte die Prüfung an den Reaktionen  $\text{CaCO}_3 + \text{MoO}_3$  und  $\text{BaCO}_3 + \text{Nb}_2\text{O}_5$  bei verschiedenen Temperaturen. Von diesen soll an dieser Stelle nur das letztere genauer abgehandelt werden, von dem wir noch keine Bestimmungen veröffentlicht haben.<sup>2)</sup>

#### Die Reaktion $\text{BaCO}_3 + \text{SiO}_2$ ,

Vorbehandlung der Komponenten: Gefälltes Bariumcarbonat von MERCK wurde 6 Stunden bei 900° im Kohlensäurestrom erhitzt. Durch Absieben wurden die Körner mit einem Radius von 0,007 bis 0,01 cm ausgewählt. Als  $\text{SiO}_2$  nahmen wir reinen Quarzsand, der etwa 1,1% Beimengungen enthielt. Geglättet wurde er 24 Stunden bei 1000°, die Korngröße betrug ebenfalls 0,007–0,01 cm. Das Mischungsverhältnis beider war  $\text{BaCO}_3 : \text{SiO}_2 = 1 : 10$  (molar). Das Mischen erfolgte nur durch Verrühren der Pulver mit einem Nickelspatel, nicht durch Verreiben in einer Reibschale, um die Größe der Körner nicht zu verändern. Das Gemisch wurde dann noch einmal 2 Stunden auf 200° erwärmt, um die beim Verrühren aufgenommenen Feuchtigkeitsspuren zu entfernen.

In der Tabelle 1 ist aus einer Reihe von Messungen die bei 948° herausgegriffen. Dabei ist in der ersten Kolumne die Reaktionszeit und in den beiden nächsten die gefundenen und nach der Gleichung

$$\left(1 - \sqrt[3]{\frac{100 - x}{100}}\right)^2 = 0,000133 \cdot z$$

berechneten prozentualen Umsetzungen (bezogen auf  $\text{CO}_2$ ) und schließlich in der letzten die Differenzen beider Werte angegeben. Wie man sieht, stimmen sie sehr gut miteinander überein, die Differenzen liegen innerhalb der Fehlergrenze.

<sup>1)</sup> W. JANDER, Z. anorg. u. allg. Chem. 166 (1927), 31.

<sup>2)</sup> Näheres vgl. Dissertation ERNA HOFFMANN, Würzburg 1931.

Tabelle 1  
 $\text{BaCO}_3 + \text{SiO}_2$  (1: 10); Temperatur 948°

Zeit in Min.	Umsatz gef.	Umsatz ber.	Differenz	Zeit in Min.	Umsatz gef.	Umsatz ber.	Differenz
1	2,5	3,4	- 0,9	32' 30''	17,4	18,3	- 0,9
2	6,1	4,8	+ 1,3	44' 30''	21,5	21,3	+ 0,2
5	7,9	7,5	+ 0,4	54' 30'	22,8	23,5	- 0,7
10' 30''	9,9	10,8	- 0,9	64' 30''	26,1	25,3	+ 0,8
21' 30''	14,5	15,2	- 0,7	84' 30''	28,5	28,5	0,0

Bei anderen Temperaturen wurden gleiche Übereinstimmungen gefunden. Es mögen hier nur die Konstanten  $k'$ , die zur Berechnung des  $a$ -Wertes notwendig sind, veröffentlicht werden. Sie finden sich

Tabelle 2

Temp. in °C	$k'$ gef.	$k'$ ber.	Differenz
840	0,000028	0,000026	+ 0,000002
900	0,000064	0,000068	- 0,000004
948	0,000133	0,000135	- 0,000002
970	0,000183	0,000178	+ 0,000005

in Tabelle 2. Die berechneten Konstanten (dritte Kolumne) wurden nach der Gleichung

$$k' = 2630 \cdot e^{-\frac{20500}{T}}$$

ermittelt. Sie sind innerhalb der Fehlergrenzen identisch mit den gefundenen. Zur besseren Übersicht ist noch in Fig. 3 der  $\log k'$

in Abhängigkeit von  $1/T$  aufgetragen. Ohne Zwang läßt sich durch die Punkte eine Gerade legen, wie die Theorie es verlangt.

Wichtig ist der  $a$ -Wert, der mit  $R$  multipliziert die Ablösearbeit angibt (vgl. Gleichung 2). Er wurde schon mehrfach gemessen und einmal zu 25300<sup>1</sup>), das andere Mal zu 20170 und 21480<sup>2</sup>) gefunden. Mit den beiden letzteren stimmt die obige Zahl von 20500 sehr gut überein, während der erste etwas herausfällt. Das mag daher röhren, daß am Anfang unsere Meßtechnik noch nicht genügend ausgebildet war.

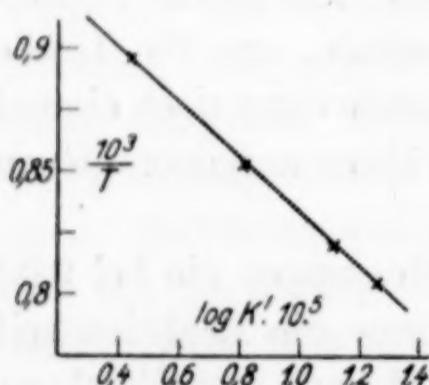


Fig. 3.

Temperaturabhängigkeit d.  
 Reaktionsgeschwindigk. v.  
 $\text{BaCO}_3 + \text{SiO}_2$

<sup>1)</sup> W. JANDER, Z. anorg. u. allg. Chem. 163 (1927) 1; in der Arbeit ist ein kleiner Rechenfehler unterlaufen. Statt 28090 muß es 25300 auf S. 20 Zeile 7 heißen.

<sup>2)</sup> W. JANDER u. W. STAMM, Z. anorg. u. allg. Chem. 190 (1930), 65.

### Die Reaktion $\text{BaCO}_3 + \text{Nb}_2\text{O}_5$

Wie W. JANDER und H. FREY<sup>1)</sup> ermittelten, reagieren  $\text{BaCO}_3$  und  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  im festen Zustande miteinander. Der Reaktionsbeginn liegt bei etwa  $450^\circ$ . Zur Bestimmung des prozentualen Umsatzes wurde das  $\text{BaCO}_3$  ebenso vorbehandelt wie bei dem vorigen System, das  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  glühten wir eine halbe Stunde bei  $1200^\circ$  im elektrischen Ofen. Seine Korngröße betrug  $0,007$ — $0,01$  cm. Nach dem Mischen ist das Pulver bei  $200^\circ$  von erneut aufgenommener Feuchtigkeit zu befreien. Das molare Mischungsverhältnis  $\text{BaCO}_3 : \text{Nb}_2\text{O}_5$  war  $1 : 10$ . Die Messungen wurden zwischen  $624^\circ$  und  $748^\circ$  vorgenommen.

Die gefundenen Resultate sind in den Tabellen 3—7 zusammengestellt, während in Fig. 4 der Ausdruck  $\left(1 - \sqrt[3]{\frac{100 - x}{100}}\right)^2$  in Abhängigkeit von der Zeit aufgetragen ist. Hieraus ist mit aller Deutlichkeit zu ersehen, daß die berechneten und gefundenen Werte innerhalb der Fehlergrenze gut übereinstimmen. Am Anfang der Messung differieren sie gewöhnlich etwas stärker. Das beruht darauf, daß die Umsetzungsgeschwindigkeiten hier recht groß sind, und der Fehler, den man bei der Ermittlung der Reaktionszeit macht (vgl. S. 249),

Tabelle 3

$\text{BaCO}_3 + \text{Nb}_2\text{O}_5$ ; Temperatur  $624^\circ$ ;  $k' = 0,000369$

Zeit in Min.	Umsatz gef.	Umsatz ber.	Diffe- renz	Zeit in Min.	Umsatz gef.	Umsatz ber.	Diffe- renz
1'	4,2	5,5	- 0,7	31'	27,9	28,7	- 0,8
2' 30''	6,7	8,8	- 2,1	41'	33,8	32,6	+ 1,2
7'	11,2	12,3	- 1,1	52'	37,6	36,1	+ 1,5
10'	16,7	17,1	- 0,4	64'	40,7	39,4	+ 1,3
15'	21,3	20,7	+ 0,6	80'	43,2	43,2	0,0
20'	23,8	23,6	+ 0,2	89'	44,3	45,1	- 0,8
25'	26,5	26,1	+ 0,4				

Tabelle 4

$\text{BaCO}_3 + \text{Nb}_2\text{O}_5$ ; Temperatur  $647^\circ$ ;  $k' = 0,000905$

Zeit in Min.	Umsatz gef.	Umsatz ber.	Diffe- renz	Zeit in Min.	Umsatz gef.	Umsatz ber.	Diffe- renz
1'	6,0	8,7	- 2,7	31'	41,8	42,3	- 0,5
2'	13,9	12,3	+ 1,6	41'	49,3	47,4	+ 1,9
5' 30''	20,5	19,5	+ 1,0	58'	54,3	54,2	+ 0,1
10'	23,8	25,9	- 2,1	73'	59,1	59,1	0,0
15'	32,7	31,0	+ 1,7	83'	61,5	61,8	- 0,3
20'	37,8	35,2	+ 2,6				

<sup>1)</sup> W. JANDER u. H. FREY, Z. anorg. u. allg. Chem. 196 (1931) 322.

Tabelle 5  
 $\text{BaCO}_3 + \text{Nb}_2\text{O}_5$ ; Temperatur  $681^\circ$ ;  $k' = 0,00173$

Zeit in Min.	Umsatz gef.	Umsatz ber.	Diffe- renz	Zeit in Min.	Umsatz gef.	Umsatz ber.	Diffe- renz
1	12,8	12,0	+ 0,8	25	51,2	50,3	- 0,9
3	20,5	20,1	+ 0,4	39	59,9	59,5	+ 0,4
7	31,2	29,5	+ 1,7	49	63,5	64,4	- 0,9
11	35,1	35,1	0,0	59	68,9	68,5	+ 0,4
15	40,1	41,0	- 0,9	66	72,3	71,0	+ 1,3
20	45,5	46,1	- 0,6	69	73,1	72,0	+ 1,1

Tabelle 6  
 $\text{BaCO}_3 + \text{Nb}_2\text{O}_5$ ; Temperatur  $691^\circ$ ;  $k' = 0,00332$

Zeit in Min.	Umsatz gef.	Umsatz ber.	Diffe- renz	Zeit in Min.	Umsatz gef.	Umsatz ber.	Diffe- renz
1	15,1	16,3	- 1,2	20	59,3	59,2	+ 0,1
2	23,8	22,5	+ 1,3	25	63,4	63,9	- 0,5
5	34,2	33,8	+ 0,4	30	67,8	67,9	- 0,1
10	44,1	45,2	- 1,1	35	71,5	71,4	+ 0,1
15	54,6	53,1	+ 1,5	41	74,6	74,9	- 0,3

Tabelle 7  
 $\text{BaCO}_3 + \text{Nb}_2\text{O}_5$ ; Temperatur  $748^\circ$ ;  $k' = 0,00823$

Zeit in Min.	Umsatz gef.	Umsatz ber.	Diffe- renz	Zeit in Min.	Umsatz gef.	Umsatz ber.	Diffe- renz
1'	21,4	24,9	- 3,5	10' 20''	64,3	64,4	- 0,1
2'	34,7	33,7	+ 1,0	15' 20''	72,3	73,5	- 1,2
5'	50,2	49,3	+ 0,9				

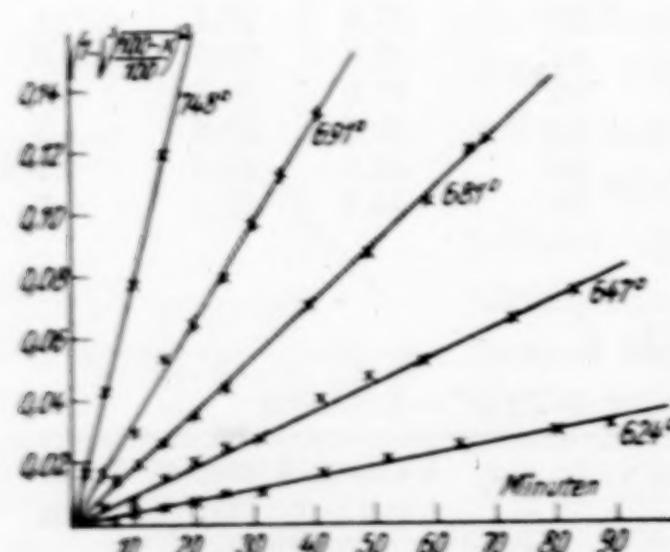


Fig. 4. Reaktionsgeschwindigkeit von  $\text{BaCO}_3 + \text{Nb}_2\text{O}_5$  bei verschiedenen Temperaturen

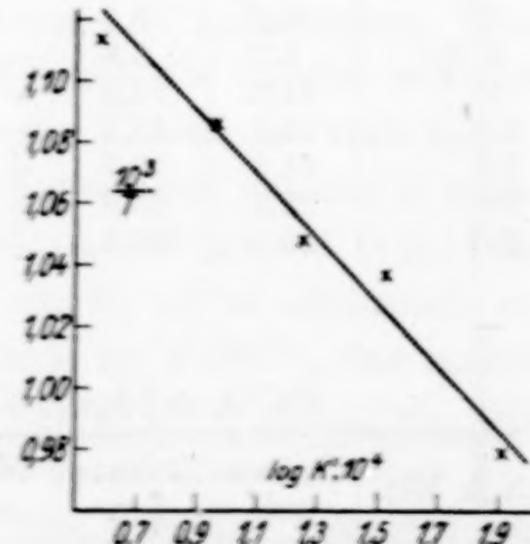


Fig. 5. Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von  $\text{BaCO}_3 + \text{Nb}_2\text{O}_5$

in den ersten Minuten am meisten ins Gewicht fällt. Sieht man von den Anfangszeiten ab, dann ist die Differenz fast immer kleiner als 1%.

Zur Berechnung des Temperaturkoeffizienten sind die Konstanten  $k'$  in Tabelle 8 und der  $\log k'$  in Fig. 5 in Abhängigkeit von  $1/T$  aufgezeichnet. Mit Hilfe der Gleichung

$$k' = 2,5 \cdot 10^7 \cdot e^{-\frac{22000}{T}}$$

wurden die theoretischen Werte von  $k'$  ermittelt. Diese fallen mit den gefundenen Zahlen innerhalb der Fehlergrenze zusammen.

Tabelle 8

Temp. in °C	$k'$ gef.	$k'$ ber.	Differenz
624	0,00037	0,00045	- 0,00008
647	0,00091	0,00083	+ 0,00008
681	0,00173	0,00195	- 0,00022
691	0,00332	0,00246	+ 0,00086
748	0,00823	0,00912	- 0,00089

**Anhang****Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom äußeren Druck**

Es wurde des öfteren schon auseinandergesetzt, daß wir es bei den Reaktionen im festen Zustande, bei denen ein Gas abgegeben wird, mit drei Teiltvorgängen zu tun haben. Diese sind: Die Diffusion der Reaktionsteilnehmer durch das Reaktionsprodukt, die eigentliche Reaktion und die Diffusion des entstandenen Gases aus dem Pulvergemisch. Wenn auch allgemein zu erwarten ist, daß der erste Vorgang der langsamste und damit reaktionsbestimmende ist, so fehlen doch quantitative Angaben darüber. Ob die Diffusion des abgegebenen Gases mitbestimmend ist für die Umsetzungsgeschwindigkeit, läßt sich leicht prüfen. Denn dann muß letztere vom äußeren Druck abhängig sein. Wie die nachstehenden Versuche lehren, ist das aber nicht der Fall.

Da bei höheren Drucken (etwa 700 mm) und bei Anwendung sehr kleiner Substanzmengen der prozentuale Fehler einer volumetrischen  $\text{CO}_2$ -Bestimmung zu groß wird, mußte zu diesem Zweck unsere Versuchsanordnung etwas abgeändert werden, da in ihr nicht mehr als 0,2 g Mischung zur Verwendung kommen konnten. Dies konnte um so leichter geschehen, weil hier nur der Umsatz nach einer bestimmten Zeit gemessen zu werden brauchte. Etwa 1 g von  $\text{BaCO}_3 + \text{SiO}_2$  (molares Mischungsverhältnis 1:3) bzw.  $\text{CaCO}_3 + \text{MoO}_3$  (molares Mischungsverhältnis 1:1) wurden in einem mit Henkel versehenen Pregltiegel eingewogen, in den Quarzfingertiegel (vgl. Fig. 1) eingeführt, die ganze Apparatur auf bestimmten Druck

eingestellt, der Ofen für sich allein auf die gewünschte Temperatur gebracht, nach Konstantwerden der Temperatur immer gleich weit über das Quarzgefäß geschoben, und, nachdem das Ganze 90 Minuten bei konstanter Temperatur sich selbst überlassen war, der Ofen zwecks schneller Abkühlung wieder entfernt. Die Gewichtsabnahme des Pt-Tiegels ergab den Umsatz. Es war bei dieser Anordnung nicht möglich, die heiße Lötstelle des Thermoelements in den Quarztiegel zu verlegen, sie befand sich deshalb dicht darunter.

Die Versuche zeigten folgende Resultate:

1.  $\text{BaCO}_3 + \text{SiO}_2$ , in einer Reibschale innig verrieben; Temperatur  $988^\circ$ :

Bei	73	199	408	558	754 mm Hg
ergaben sich	6,3	6,3	6,3	6,5	6,2% Umsatz

2.  $\text{CaCO}_3 + \text{MoO}_3$ , in einer Reibschale innig verrieben; Temperatur  $538^\circ$ :

Bei	125	412	644 mm Hg
ergaben sich	35,2	34,1	34,7% Umsatz

3.  $\text{CaCO}_3 + \text{MoO}_3$ , nur verrührt, Temperatur  $538^\circ$

Bei	98	635 mm Hg
ergaben sich	19,9	19,1% Umsatz

Weitere Bestimmungen ergaben das gleiche Resultat. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist also unabhängig vom äußeren Druck. Damit ist bewiesen, daß sie nicht durch das Herausdiffundieren des  $\text{CO}_2$  aus dem Pulvergemisch beeinflußt wird.

#### Zusammenfassung

Es wird eine Versuchsanordnung beschrieben, mit der man Reaktionsgeschwindigkeiten bei Umsetzungen im festen Zustande exakt messen kann, wenn bei der Reaktion ein Gas sich entwickelt.

Die Prüfung erfolgte an der Reaktion  $\text{BaCO}_3 + \text{SiO}_2$ .

Die Geschwindigkeit der Umsetzung zwischen  $\text{BaCO}_3$  und  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  im molaren Verhältnis 1 : 10 wurde bei verschiedenen Temperaturen ermittelt und die Ablösearbeit daraus berechnet.

Zum Schluß konnten wir zeigen, daß die Reaktionen im festen Zustande vom äußeren Druck unabhängig sind.

**Würzburg, Chemisches Institut der Universität.**

Bei der Redaktion eingegangen am 7. Juli 1931.

## Über amphotere Oxydhydrate, deren wäßrige Lösungen und kristallisierende Verbindungen

XII. Mitteilung

### Hydrolysierende Systeme und ihre Aggregationsprodukte mit besonderer Berücksichtigung der Erscheinungen in wäßrigen Aluminiumsalzlösungen

Von GERHART JANDER und AUGUST WINKEL

Mit 6 Figuren im Text

#### I. Die Fragestellungen und Untersuchungsmethoden bei hydrolysierenden Systemen

Alle schwachen Säuren und Basen bilden Salze, die in wäßriger Lösung eine mehr oder weniger starke hydrolytische Spaltung erleiden. Die Lösungen solcher Salze besitzen daher eine  $[H^+]$ , die sich oft erheblich von der neutralen Reaktion der Lösungen normaler Salze unterscheidet. Da diese Erscheinung leicht beobachtet und gemessen werden kann, hat man sie zuerst fast ausschließlich zur quantitativen Erfassung der Verhältnisse bei der Hydrolyse gelöster Salze benutzt. Durch die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes nämlich auf die Gleichgewichte in hydrolysierenden Systemen gelangte man zu einfachen Ausdrücken, welche es gestatteten, aus den Messungen der  $[H^+]$  den Grad der hydrolytischen Spaltung eines Salzes zu errechnen und ihre Änderung mit der Verdünnung durch eine von der Konzentration unabhängige Konstante festzulegen.

Diese Behandlungsweise ist von großer Bedeutung für die Vorstellungen über die Hydrolyse namentlich einfacher binärer Salze wie z. B. des Kaliumcyanids<sup>1)</sup> <sup>2)</sup> und Natriumacetats<sup>3)</sup> gewesen. Bei diesen und vielen anderen schwachen, organischen Salzen lassen sich hierbei Hydrolysekonstanten errechnen, die tatsächlich von der Verdünnung unabhängig sind. Diese Konstante gibt dann den einfachsten und auch umfassendsten Ausdruck für das Ausmaß der hydrolytischen Spaltung.

<sup>1)</sup> J. MEYER, Z. anorg. u. allg. Chem. **115** (1921), 216.

<sup>2)</sup> HARMAN u. WORLEY, Trans. Farad. Soc. **20** (1925), 502.

<sup>3)</sup> NOYES, KATO u. SOSMAN, Z. phys. Chem. **79** (1910), 21.

Als man aber die Ansätze auf hydrolysierende Systeme komplizierterer Art, also etwa auf die wäßrigen Lösungen ternärer oder quaternärer Salze von anorganischen Säuren und Basen zu übertragen versuchte, ergab sich eine Reihe von Schwierigkeiten. Ein Gleichbleiben der Hydrolysenkonstante konnte dabei, wenn überhaupt, so allerhöchstens für die Hydrolyse der ersten Dissoziationsstufe festgestellt werden, nicht aber für die höheren Stufen.

Dazu änderte sich vielfach die Konstante auch noch mit der Zeit sehr stark. In diesem Zusammenhange sei auf die überaus sorgfältigen und grundlegenden Untersuchungen hingewiesen, welche BJERRUM<sup>1)</sup> über die Hydrolyse bei den Salzen des dreiwertigen Chroms, Eisens und Aluminiums durchgeführt hat. In ähnlicher Weise sind dann von anderen<sup>2)</sup> <sup>3)</sup> <sup>4)</sup> noch zahlreiche hydrolysierende Systeme untersucht worden.

Daß die erwähnten Abweichungen auf eine Molekülvergrößerung (Aggregation) der Hydrolyseprodukte zurückzuführen sind, hat man schon früh erkannt.<sup>5)</sup> Man hat deshalb vielfach versucht, die erwähnten Ansätze unter der Annahme einer zwei- oder mehrfachen Molekulargröße der jeweiligen Hydrolyseprodukte durchzurechnen, bis sich eine Konzentrationsunabhängigkeit der Hydrolysekonstanten ergab.<sup>6)</sup> Auf diese Weise ist es in manchen Fällen möglich gewesen, auf indirektem Wege Vorstellungen über die Molekulargröße der Hydrolyseprodukte zu erhalten. Man muß hierbei aber bedenken, daß nur in seltenen Fällen die Aggregation in einem größeren Bereich der Verdünnungen unverändert bleibt. Auch die Änderung der Hydrolyse mit der Zeit, die sogenannte langsame Hydrolyse, läßt sich nur schwer rechnerisch erfassen.

Es besteht also die Notwendigkeit einer direkten Methode zur Messung dieser Aggregation, sonst kann man wohl nicht wesentlich über die Erkenntnisse hinaus kommen, die bereits bisher über hydrolysierende Systeme vorliegen. Die gewöhnlichen Methoden der Molekulargewichtsbestimmungen, die Messung der Gefrierpunktserniedrigung oder Siedepunktserhöhung u. ä. m., lassen kaum jemals einwandfreie Schlüsse zu, da infolge der meist unbekannten Art der

<sup>1)</sup> BJERRUM, Z. phys. Chem. **59** (1907), 350; **73** (1910), 584.

<sup>2)</sup> Andere Arbeiten dieser Art vgl. LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTH-SCHEEL, Chemisch-physikalische Tabellen 1923, S. 1165 und Ergänzungsband I (1927), 661.

<sup>3)</sup> E. SADOLIN, Z. anorg. u. allg. Chem. **160** (1927), 133.

<sup>4)</sup> E. HEYMANN, Koll.-Ztschr. **48** (1929), 25.

<sup>5)</sup> G. DENHAM, Z. anorg. Chem. **57** (1908), 380.

<sup>6)</sup> M. PRYTZ, Z. anorg. u. allg. Chem. **174** (1928), 360; **180** (1929), 355.

elektrolytischen Dissoziation und der Hydrolyseverhältnisse eine unübersichtliche Zahl von Teilchen in den Lösungen vorhanden ist. Ihre Menge kann man nicht mit der nötigen Genauigkeit bestimmen und in Rechnung setzen.

In einer Reihe von Untersuchungen haben wir deswegen eine andre Art der Molekulargewichtsbestimmung benutzt, welche sich der Abhängigkeit des Diffusionsvermögens einer Substanz von ihrem Molekulargewicht bedient. Für chemisch ähnliche Stoffe gilt nämlich die Beziehung<sup>1)</sup>  $D_1\sqrt{M_1} = D_2\sqrt{M_2}$ . In dieser Formel sind  $D_1$  und  $D_2$  die Diffusionskoeffizienten zweier Stoffe mit den Molekulargewichten  $M_1$  und  $M_2$ . Hat man also  $D_1$  und  $D_2$  gemessen, und kennt man außerdem noch  $M_1$ , so läßt sich daraus sehr leicht auch  $M_2$  berechnen. Es konnte ferner gezeigt werden<sup>2)</sup>, daß diese Beziehung, welche vor allem für nicht dissoziierende Stoffe Gültigkeit hat, unter gewissen Voraussetzungen ebenso auch auf Ionen anwendbar ist, wie solche z. B. in den Lösungen amphoterer Oxydhydrate — also in hydrolysierenden Systemen — vorliegen.

Neben dieser Methode liefert auch die Untersuchung der optischen Absorption<sup>3)</sup> ein sehr gutes Kriterium für das Eintreten von Aggregationsvorgängen in Lösung. Das optische Absorptionsspektrum ändert sich in sehr charakteristischer Weise mit der Aggregation der Hydrolyseprodukte. Der Beginn der Absorption verschiebt sich nach längeren Wellenlängen hin, und die ganze Kurve erhält einen flacheren und ausgeglicheneren Verlauf.

Nimmt man zu allen diesen Methoden noch die quantitative Untersuchung der kristallisierenden Salze, welche sich gegebenenfalls aus den Lösungen amphoterer Oxydhydrate bestimmter  $[H^+]$  erhalten lassen, ferner thermometrische<sup>4)</sup> und konduktometrische<sup>4)</sup> Titrationen hinzu, so ergibt sich in sehr vielen Fällen ein eindeutiges und abgerundetes Bild der im hydrolysierenden System jeweils vorliegenden Verhältnisse.

## II. Typische Aggregationsvorgänge in hydrolysierenden Systemen

Wir wollen versuchen, in diesem Abschnitt einen kurzen Überblick über die Verhältnisse zu geben, die bei der Untersuchung hydro-

<sup>1)</sup> RIECKE, Z. phys. Chem. **6** (1890), 564; THOVERT, Compt. rend. **133** (1901), 1197; **134** (1902), 594; **135** (1902), 579.

<sup>2)</sup> G. JANDER u. A. WINKEL, Z. phys. Chem. Abt. A, **149** (1930), 97.

<sup>3)</sup> G. JANDER u. TH. ADEN, Z. phys. Chem. Abt. A **144** (1929), 197.

<sup>4)</sup> G. JANDER u. W. HEUKESHOVEN, Z. anorg. u. allg. Chem. **187** (1930), 62ff.; **194** (1930), 406ff.

lysierender Systeme mit den geschilderten Methoden gefunden wurden. Man kann nämlich scharf zwischen zwei Typen des Aggregationsverlaufes bei Änderung der  $[H^+]$  unterscheiden. Wir möchten von den beiden Typen je einen charakteristischen Vertreter besprechen.

Unterwirft man Alkalimolybdatlösungen<sup>1)</sup> bei gleichbleibender Verdünnung fortschreitend der Hydrolyse dadurch, daß man z. B. steigende Mengen an Salpetersäure hinzusetzt, und trägt man dann die in den verschiedenen Lösungen für die Molybdänsäurereste gemessenen Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Zehnerpotenz der  $[H^+]$  in einem Koordinatensystem auf, so ergibt sich das folgende Bild.

Diese Kurvenform besagt, daß sich das Diffusionsvermögen der Molybdänsäureanionen in oft recht breiten Gebieten der  $[H^+]$  überhaupt nicht ändert, um dann plötzlich, fast sprunghaft innerhalb eines äußerst engen Bereiches der  $[H^+]$  auf einen niederen Wert herabzusinken. Hier bleibt es dann wieder über einen gewissen Bereich der  $[H^+]$  konstant.

Den waagerecht verlaufenden Kurvenstücken entsprechen Existenzbereiche

von Alkalimolybdaten mit jeweils Anionen bzw. Polyanionen ein und derselben wohldefinierten Molekulargröße. In der vorliegenden Kurve sind vier solcher Säurereste verschiedenen Aggregationsgrades vorhanden. Die Kurve ist selbstverständlich eine Gleichgewichtskurve. Die Einstellung der Gleichgewichte zwischen den Molybdänsäuretypen verschiedener Molekulargröße erfolgt recht schnell, in wenigen Minuten bei den Typen niederer Molekulargröße. Die Anwendung der Beziehung  $D_1 \sqrt{M_1} = D_2 \sqrt{M_2}$  ergibt, daß die im alkalischen Gebiet vorliegenden, einfach molekularen Molybdatanionen mit steigender  $[H^+]$  nacheinander in dreifach, sechsfach und zwölffach aggregierte Molybdatanionen übergeführt werden. Dabei ist es natürlich durchaus möglich, daß innerhalb derselben Aggregationsstufe mehrere Salze existieren, die sich zueinander wie die verschiedenen sauren Salze einer mehrbasischen Säure verhalten.

<sup>1)</sup> G. JANDER, K. F. JAHR u. W. HEUKESHOVEN, Z. anorg. u. allg. Chem. 194 (1930), 383.

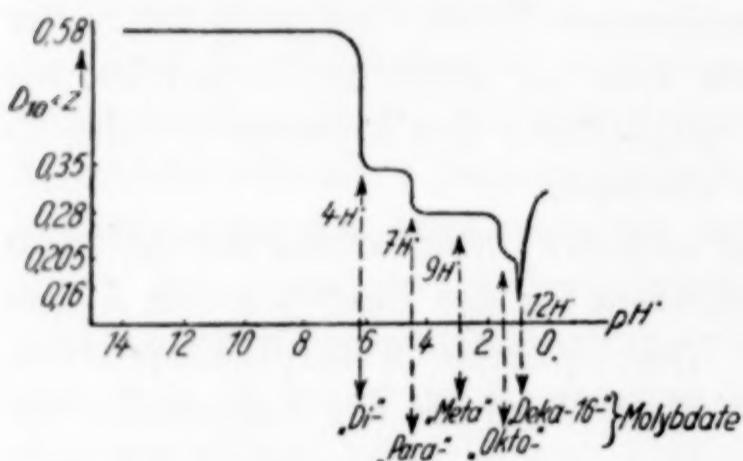


Fig. 1

In dieses System der Molybdänsäuren ließen sich die zahlreichen, in der Literatur beschriebenen, gut kristallisierenden Alkalimolybdate und Polymolybdate verschiedener Zusammensetzung zwanglos und ausnahmslos einreihen. Auch die genetischen Beziehungen, durch welche die verschiedenen Molybdänsäuretypen untereinander verbunden sind, und weitere Einzelheiten des Reaktionsverlaufes ließen sich durch konduktometrische und thermometrische Titrationen und durch Messungen der Lichtabsorption völlig klären.

Ebenso wie im System der Molybdänsäuren liegen mutatis mutandis die Verhältnisse bei anderen schwachen Säuren wie den Chromsäuren, Wolframsäuren, Zinnsäuren, Aluminiumsäuren usw. Dieser Aggregationstypus scheint für schwache Säuren charakteristisch zu sein.

Wie wenig man hingegen über ein hydrolysierendes System der vorliegenden Art auf Grund von potentiometrischen Messungen — der bisher wohl am meisten angewandten Untersuchungsmethode — aussagen kann, zeigt die nachfolgende Kurve. Die Fig. 2 gibt die potentiometrische Titration einer Alkalimolybdatlösung<sup>1)</sup> mit Salpetersäure unter Benutzung einer Chinhydronelektrode wieder. Auf der Abszissenachse ist die hinzugesetzte Säuremenge auf der Ordinatenachse die zugehörige, sich schnell konstant einstellende  $[H^+]$  aufgetragen.

In der Fig. 2 sind außerdem noch die Existenzgebiete der verschiedenen Molybdänsäuretypen eingezeichnet. Auf dem ganzen Kurvenzug ist keine einzige Stelle vorhanden, die das Vorhandensein so zahlreicher Säuren verschiedenen Molekulargewichts andeutete. Die Kurve ist kontinuierlich und ausgeglichen. Der Grund hierfür liegt einmal in der großen Zahl von Säuretypen, ferner darin, daß obendrein jeder dieser Säuretypen noch mehrere Wasserstoffionen mit verschiedenen Dissoziationskonstanten besitzt. Allein von der Hexamolybdänsäure leiten sich die in der Literatur unter den Namen „Para-“, „Tri-“ und „Metamolybdate“ bekannten Isopolymolybdate ab. Leitfähigkeitstitrationen und thermometrische Titrationen scheinen viel zuverlässiger zu sein, deuten sie doch wenigstens durch Knicke den Übergang der Monomolybdänsäure in die dreifach aggregierte und den dieser in die sechsfach aggregierte Molybdänsäure an.

<sup>1)</sup> BRITTON u. GERMAN, Journ. chem. Soc. (1930), Part II, 2154. Die Kurve wurde im hiesigen Laboratorium von Herrn Dr. K. F. JAHR nachgeprüft und bestätigt gefunden.

Einem ganz anderen Typ hydrolysierender Systeme gehören die Lösungen zahlreicher Oxyhydrate mit überwiegend basischem Charakter an. Hierher gehören z. B. die wäßrigen Lösungen der Salze des dreiwertigen Eisens, Chroms und Aluminiums. Man kann bei ihnen Aggregationsvorgänge beobachten, welche sich von den eben besprochenen, für das Molybdänsäurensystem gültigen, grundsätzlich unterscheiden. Die Verhältnisse seien am Beispiel wäßriger

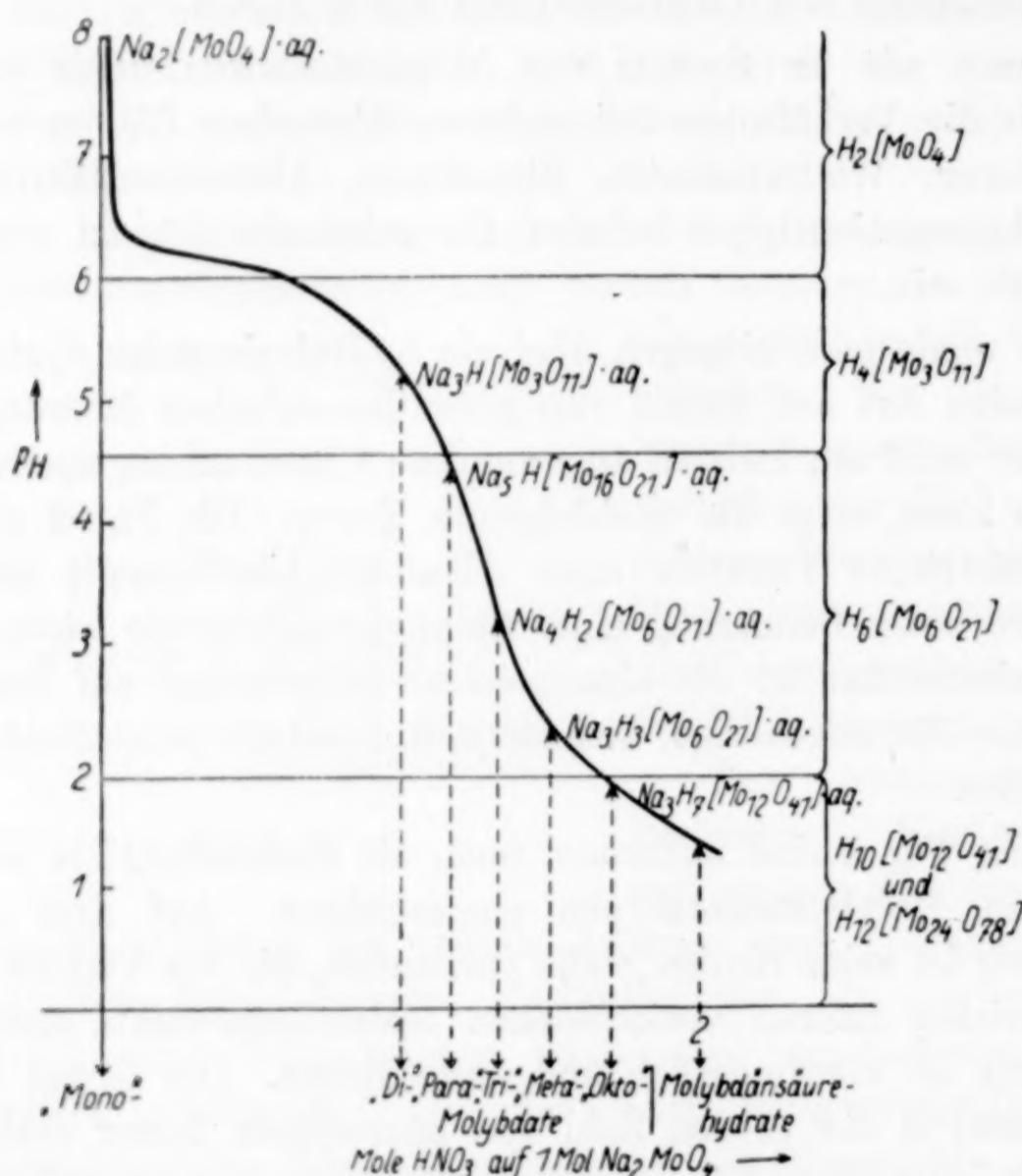


Fig. 2

Ferriperchloratlösungen<sup>1)</sup> behandelt, deren Hydrolyse durch Einstellung einer bestimmten  $[H^+]$  zielbewußt beeinflußt werden kann. Trägt man auch hier das Diffusionsvermögen der gelösten Eisenverbindung in Abhängigkeit von der  $[H^+]$  der Lösung auf, so erhält man einen Kurvenzug, welcher in der Fig. 3 dargestellt ist.

Selbstverständlich wurde auch hier die Einstellung der Gleichgewichtslage abgewartet, welche in den saureren Lösungen Stunden und Tage, in den weniger sauren dagegen einige Wochen dauerte.

<sup>1)</sup> G. JANDER u. A. WINKEL, Z. anorg. u. allg. Chem. 193 (1930), 1.

Auch diese Kurve ist also eine Gleichgewichtskurve. Bei dem hydrolyzierenden System sind mehr oder weniger breite Bereiche der  $[H^+]$ , in denen das Diffusionsvermögen konstant bleibt, in denen also eisenhaltige Kationen nur einer einzigen Molekulargröße beständig wären, nicht vorhanden. Man erkennt vielmehr leicht, daß mit abnehmender  $[H^+]$  der Lösung auch sofort das Diffusionsvermögen der gelösten Eisenverbindung erst langsam, dann schneller und schneller, schließlich aber wieder etwas langsamer abnimmt. Das besagt, daß das Eisensalz im stärker sauren Gebiet einfach molekular vorliegt und als solches stabil ist, daß seine Hydrolyseprodukte jedoch, welche bei abnehmender  $[H^+]$  auftreten, sich aggregieren, höher molekular werden. Je geringer die  $[H^+]$  der Lösung wird, um so höher basisch, aber gleichzeitig auch um so höher molekular werden die Eisenverbindungen. Es führt gleichsam eine unendliche Reihe von Verbindungen vom monomolekularem Eisenperchlorat im sauren Gebiet bis zu der höchstbasischen — isopolybasischen — und höchstmolekularen Eisenverbindung welche im weniger sauren Gebiet noch stabil in Lösung ist. Unterhalb der  $[H^+] 10^{-4}$  fällt dann der Göthit  $\text{Fe} \leqslant \text{O}_{\text{OH}}$  aus. Die letzte vor dem Ausfallen des Göthits noch stabil in Lösung befindliche Eisenverbindung hat ein mittleres Molekulargewicht von  $\sim 6000$ . Obwohl nun aber größere und definierte Bereiche der  $[H^+]$ , in denen ein konstant bleibender Diffusionskoeffizient Eisenverbindungen gleichbleibender Molekulargröße anzeigt, fehlen, wird man trotzdem annehmen müssen, daß in jeder der Eisensalzlösungen bestimmter  $[H^+]$  eine Molekülart bestimmter Molekulargröße in überwiegender Menge vorhanden ist. Die im Vergleich zu dieser Molekülart jeweils saureren Hydrolyseprodukte niedrigeren Molekulargewichtes oder die basischeren Hydrolyseprodukte höheren Molekulargewichtes werden ihrer Zahl nach um so mehr zurücktreten, je mehr sie sich in ihrer Molekulargröße von dem mittleren Molekulargewicht entfernen.

Daraus, daß die Kurve der Diffusionskoeffizienten bei der  $[H^+] 10^{-2.5}$  eine deutliche Richtungsänderung erkennen läßt, muß man

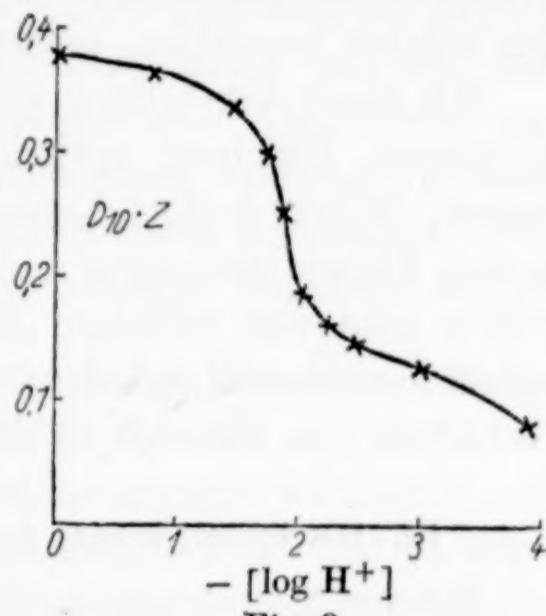


Fig. 3

schließen, daß der Aggregationsmechanismus bei den niedriger molekularen, basischen Eisenverbindungen in anderer Weise erfolgt, als bei den höher molekularen. Es ist nämlich bemerkenswert, daß an dieser Stelle einer wäßrigen Eisenperchloratlösung gerade so viel Lauge hinzugefügt ist, daß sich der Typus  $(\text{Fe} \leq \text{ClO}_4)_{10}$  gebildet haben könnte. Es wäre durchaus verständlich, wenn bis zu diesem Verbindungstyp hauptsächlich kettenförmige Verknüpfung der Hydrolysenprodukte einträte, darüber hinaus aber auch eine bündelförmige sich stärker bemerkbar mache.

Mit dieser Vorstellung vom Aggregationsvorgang stehen übrigens in bestem Einklang optisch-absorptiometrische und andere Messungen, ferner kolloidchemische Untersuchungen<sup>1)</sup> an hydrolysierenden Eisensalzlösungen und die Unzahl basischer Verbindungen<sup>2)</sup>, welche man aus wäßrigen Eisensalzlösungen als Niederschläge erhalten konnte und bei denen durch Analyse ein recht wechselndes Verhältnis von Basenoxyd zu Säureoxyd gefunden wurde.

### III. Das hydrolysierende System wäßriger Aluminiumsalzlösungen<sup>3)</sup>

Mit den hydrolytischen Erscheinungen in wäßrigen Lösungen von Aluminiumsalzen haben sich bereits mehrere Forscher befaßt. Das Aluminiumhydroxyd ist eine Substanz von ausgeprägt amphoteroem Charakter. Wenn es auch hauptsächlich als Base fungiert und bevorzugt Salze vom Typus des Aluminiumnitrats  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{aq}$  bildet, so vermag es doch — wenigstens in frisch gefälltem Zustande — schon mit verhältnismäßig verdünnten Laugen Aluminate zu bilden, welche stabil in Lösung bleiben. Wir wollen uns hier einstweilen nur mit den Salzen der Base Aluminiumhydroxyd beschäftigen. Zahlreiche Forscher<sup>4)</sup> haben die Hydrolyse dieser Salze nach den verschiedensten Methoden bestimmt. Vor allem hat auch BJERRUM<sup>5)</sup> anlässlich seiner

<sup>1)</sup> H. DUCLAUX, Journ. chim. physique **5** (1907), 29; W. PAULI u. J. MATULA, Koll.-Ztschr. **21** (1912), 49; QU. MAJORANA, Rendic. R. Acad. Lincei **I**, **11** (1902), 374, 463, 531; II, **11** (1902), 90, 139; A. SCHMAUSS, Ann. d. Phys. (4), **12** (1903), 186.

<sup>2)</sup> GMELIN-KRAUT, Bd. 59 B, 8. Aufl. (1929).

<sup>3)</sup> Dieser Teil ist von Herrn NAGEL experimentell bearbeitet worden.

<sup>4)</sup> KAHLENBERG, DAVIS u. FOWLER, Journ. Amer. chem. Soc. **21** (1899), 1; LEY, Z. phys. Chem. **30** (1899), 249; BRUNER, Z. phys. Chem. **32** (1900), 134; CARARA u. VESPIGNANI, Gazz. chim. **30**, II (1900), 50; DENHAM, Journ. chem. Soc. **93** (1908), 55; KULLGREN, Z. phys. Chem. **85** (1913), 472; CUPR, Z. anorg. u. allg. Chem. **198** (1931), 315.

<sup>5)</sup> BJERRUM, Z. phys. Chem. **59** (1907), 350.

Arbeiten über die Hydrolyse der wäßrigen Lösungen von Chromsalzen, die Hydrolyse der Lösungen von Ferri- und Aluminiumsalzen untersucht. Aus Leitfähigkeitsmessungen fand er, daß die Hydrolysekonstanten, welche er wenigstens für die erste Dissoziationsstufe bei diesen drei verschiedenen Salzarten berechnete, in der Reihenfolge Eisen-Chrom-Aluminium abnahmen. Bei der fortgesetzten Dialyse von Aluminiumchloridlösungen erhält man schließlich ein Aluminiumhydroxydsol<sup>1)</sup>, das dem auf analoger Weise bereitetem GRAHAM'schen Eisenhydroxydsol bezüglich der Eigenschaften sehr ähnlich ist.

Wir haben unter den gleichen Gesichtspunkten und mit denselben Methoden, welche in den vorhergehenden Abschnitten und Arbeiten dargelegt sind, die Hydrolysevorgänge und Aggregationserscheinungen in wäßrigen Aluminiumsalzlösungen untersucht. Über diese Versuche und ihre Ergebnisse soll nunmehr berichtet werden.

### III a. Das Diffusionsvermögen des Aluminiums in wäßrigen Aluminiumsalzlösungen verschiedener $[H^+]$

Als Ausgangssubstanz für die Diffusionsversuche wählten wir das Aluminiumnitrat, da es ein echtes Aluminiumsalz ist und in saurer Lösung keine Komplexsalze von der Art der Aluminiumhalogenwasserstoffverbindungen (Kryolith!) oder Alaune bildet. Für die optischen Messungen nahmen wir das Aluminiumperchlorat, da das Nitration an sich schon eine UltraviolettabSORPTION zeigt.

Die Diffusionslösungen waren alle 0,1 molar an Aluminium. Die Einstellung einer bestimmten  $[H^+]$  wurde durch Zugabe wechselnder Mengen Salpetersäure oder Ammoniak erreicht. Um die elektrostatische Verkettung von Anion und Kation (Diffusionspotentiale) hintan zu halten, setzten wir den Lösungen noch überschüssigen Elektrolyt — meistens Ammoniumnitrat, in einigen Fällen auch Salpetersäure — hinzu.<sup>2)</sup> Alle Lösungen waren 1 molar an Zusatzelektrolyt. Die Diffusion wurde in der von ÖHOLM benutzten Apparatur<sup>3)</sup> durchgeführt. Die das Aluminium enthaltende Lösung wurde hierbei in den Diffusionszylinder der dreifachen Menge an Lösungsmittel unterschichtet. Das Lösungsmittel enthielt selbstverständlich ebenfalls den Zusatzelektrolyten in der gleichen Molarität und war

<sup>1)</sup> GRAHAM, Lieb. Ann. **121** (1862), 41; E. A. SCHNEIDER, Lieb. Ann. **257** (1890), 359; HANTZSCH u. DESCH, Lieb. Ann. **323** (1902), 30; W. BILTZ, Durch Dialyse des Aluminiumnitrats, Ber. **35** (1902), 4434.

<sup>2)</sup> Z. phys. Chem. **30** (1899), 545.

<sup>3)</sup> ÖHOLM, Z. phys. Chem. **50** (1904), 312; G. JANDER u. H. SCHULTZ, Koll.-Ztschr. Erg.-Bd. **36** (1925), 113.

durch Zugabe geringer Salpetersäuremengen auf die  $[H^+]$  der aluminiumhaltigen, unteren Schicht gebracht. Die Bestimmung der  $[H^+]$  geschah in allen Fällen durch Farbindikatoren mit dem Doppelkeilcolorimeter nach BJERRUM-ARRHENIUS.<sup>1)</sup>

Nach Beendigung der Diffusionsversuche wurden die vier Schichten wieder getrennt aus den Diffusionszylindern abgelassen und der Gehalt jeder der vier Schichten an Aluminiumsalz auf gravimetrischem Wege als Aluminiumoxyd bestimmt. Aus der Verteilung des Aluminiumsalzes auf die vier Schichten des Diffusionszylinders ließ sich unter Zuhilfenahme der KAWALKI'schen Tabellen<sup>2)</sup> jeweils der Diffusionskoeffizient berechnen. Die bei wechselnden Temperaturen gefundenen Diffusionskoeffizienten haben wir mit dem Temperaturkoeffizienten 2,6% pro Temperaturgrad auf 10° umgerechnet und mit der spezifischen Zähigkeit  $z$  der Lösung multipliziert. Die tabellarische Übersicht (vgl. S. 267) enthält die näheren Angaben über die Versuchsbedingungen und die Ergebnisse der Diffusionsversuche.

Aus der tabellarischen Übersicht ist zunächst einmal zu ersehen, daß man für eine aluminiumhaltige Lösung der gleichen Zusammensetzung stets denselben Diffusionskoeffizienten erhält, gleichgültig, ob man den Diffusionsversuch 7, 20 oder 50 Tage nach der Bereitung der Lösung ansetzt. (Versuch 3 und 4, ferner 6 und 7). Unter anderem ist daraus zu schließen, daß auch bei dem hier vorliegenden hydrolyzierenden System sich in den Lösungen bereits längst vor dem Beginn der Diffusionsversuche die Endgleichgewichte eingestellt hatten.

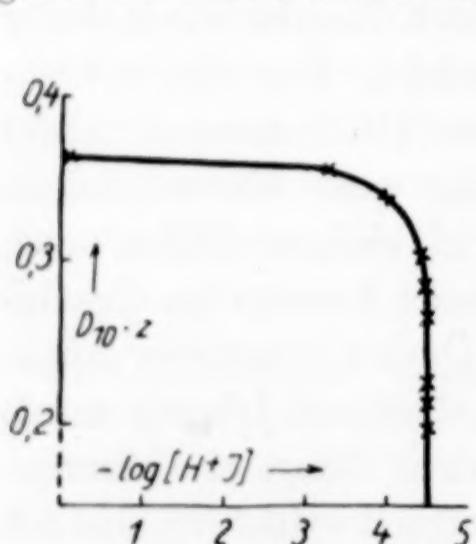


Fig. 4

Zur besseren Veranschaulichung der Aggregationsvorgänge ist in der Fig. 4 das Wesentliche der Versuchsresultate graphisch dargestellt worden und zwar wurde der Diffusionskoeffizient ( $D_{10} \cdot z$ ) in Abhängigkeit vom Logarithmus der  $[H^+]$  der Lösung auf Millimeterpapier aufgetragen. Man ersieht aus der Kurve, daß im stärker sauren Gebiet das Diffusionsvermögen des Aluminiums mit fallender  $[H^+]$  seiner Salzlösung zunächst nur wenig abnimmt. Von der  $[H^+] 10^{-3}$

an — diese  $[H^+]$  hat eine 0,1 molare Aluminiumnitratlösung, welche obendrein noch 1 molar an Ammoniumnitrat ist, aber kein Ammoniak

<sup>1)</sup> L. MICHAELIS, Die Wasserstoffionenkonzentration.

<sup>2)</sup> KAWALKI, Wied. Ann. 52 (1894), 166.

Alter der Diffusionslösung bei Beginn der Diffusion	Zusammensetzung der unteren Schicht des Diffusionszylinders	$-\log [H^+]$ der unteren Schicht	Die auf 1 Mol $Al(NO_3)_3$ zugesetzten Mole Ammoniak	Die spezifische Zähigkeit $z$	Schichthöhe in cm	Temperatur während der Diffusion in °C	Dauer der Diffusionsversuche in Tagen	Gehalt der vier Schichten an $Al_2O_3$ in Gramm	Mittelwerte des Diffusionskoeffizienten für $10^9 (D_{10} \cdot z)$
7 Tage	m/10 an $Al(NO_3)_3$ m/1-HNO <sub>3</sub>	0	—	1,026	2,43	13,5	10,27	1) 0,0629 2 u. 3 u. 4) 0,0507	0,36 <sub>7</sub>
17 „	m/10 an $Al(NO_3)_3$ m/1-HNO <sub>3</sub>	0	—	1,026	2,80	13,5	9,83	1) 0,0879 3) 0,0098 2 u. 4) 0,0444	0,35 <sub>1</sub>
7 „	m/10 an $Al(NO_3)_3$ m/1-NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	3,2	—	0,972	2,73	13,5	11,11	1) 0,0813 3) 0,0136 2 u. 4) 0,0461	0,36 <sub>6</sub>
50 „	m/10 an $Al(NO_3)_3$ m/1-NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	3,2	—	0,972	2,43	15,4	11,0	1) 0,0640 3) 0,0134 2 u. 4) 0,0420	0,33 <sub>6</sub>
5 20 „	m/10 an $Al(NO_3)_3$ m/1-NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	3,9	0,20	0,972	2,63	15,5	14,25	1) 0,0690 3) 0,0163 2 u. 4) 0,0471	0,33 <sub>4</sub>
5 7 „	m/10 an $Al(NO_3)_3$ m/1-NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	4,5	0,49	0,972	2,50	13,5	20,31	1) 0,0519 3) 0,0172 2 u. 4) 0,0423	0,30 <sub>6</sub>
7 20 „	m/10 an $Al(NO_3)_3$ m/1-NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	4,5	0,49	0,972	2,60	14,0	21,94	1) 0,0612 3) 0,0206 2 u. 4) 0,0495	0,30 <sub>4</sub>
8 7 „	m/10 an $Al(NO_3)_3$ m/1-NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	4,5	0,97	0,972	2,43	13,5	21,14	1) 0,0532 3) 0,0187 2 u. 4) 0,0431	0,29 <sub>0</sub>
9 10 „	m/10 an $Al(NO_3)_3$ m/1-NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	4,5	1,30	0,972	2,53	15,6	12,04	1) 0,0646 3) 0,0119 2 u. 4) 0,0380	0,30 <sub>4</sub>
10 10 „	m/10 an $Al(NO_3)_3$ m/1-NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	4,5	1,50	0,972	2,43	15,6	12,04	1) 0,0638 2) 0,0113 2 u. 4) 0,0377	0,26 <sub>2</sub>
11 7 „	m/10 an $Al(NO_3)_3$ m/1-NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	4,5	1,95	0,972	2,87	13,5	21,27	1) 0,0849 3) 0,0145 2 u. 4) 0,0487	0,21 <sub>6</sub>
12 30 „	m/10 an $Al(NO_3)_3$ m/1-NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	4,5	2,04	0,972	2,40	14,5	20,85	1) 0,0560 2) 0,0142 2 u. 4) 0,0390	0,20 <sub>6</sub>
13 17 „	m/10 an $Al(NO_3)_3$ m/1-NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	4,5	2,46	0,972	2,37	14,7	23,83	1) 0,01491 3) 0,00423 2 u. 4) 0,01131	0,19 <sub>5</sub>

und auch keine freie Salpetersäure zugesetzt erhielt — beginnt die Abnahme des Diffusionsvermögens deutlicher zu werden. Das Diffusionsvermögen nimmt nun mit weiter fallender  $[H^+]$  immer stärker

aber kontinuierlich ab. Bei der  $[H^+] 10^{-4,5}$  ist der Abfall des Diffusionsvermögens dann fast senkrecht geworden. Der Kurvenverlauf des Diffusionsvermögens von Aluminiumsalzlösungen abnehmender  $[H^+]$  ähnelt sehr dem ersten Teil der Diffusionskurve für Ferrisalzlösungen abnehmender  $[H^+]$ . Während aber dort zum Schluß noch einmal ein Stück bedeutend weniger steilen Abfalls zu erkennen ist, fehlt dieses vollständig bei der Diffusionskurve für die Aluminiumsalzlösungen.

Auch bei diesem hydrolysierenden System sind mehr oder weniger breite Bereiche der  $[H^+]$ , in denen also aluminiumhaltige Kationen nur einer einzigen Molekulargröße beständig wären, nicht vorhanden. Im stärker sauren Gebiet liegt das Aluminiumsalz einfach molekular vor und ist als solches stabil in Lösung. Die bei Abnahme der  $[H^+]$  auftretenden Hydrolyseprodukte jedoch aggregieren und werden höher molekular. Je geringer die  $[H^+]$  der Lösung wird, um so höher basisch werden die Aluminiumverbindungen, gleichzeitig aber auch um so höher molekular. Es führt auch hier gleichsam eine kontinuierliche Reihe zahlreicher Verbindungen vom monomolekularen Aluminiumnitrat im sauren Gebiet bis zur höchstbasischen — isopolybasischen — und höchstmolekularen Aluminiumverbindung, welche im weniger sauren Gebiet noch stabil in Lösung ist.

Alle Aluminiumnitratlösungen, denen vorsichtig 0,5 bis 2,0 Mol Ammoniak auf 1 Mol Aluminiumnitrat hinzugesetzt wurden, lösen den anfänglich etwa entstandenen Hydroxydniederschlag nach einiger Zeit wieder auf und bilden völlig stabile Lösungen. Diese stellen sich dabei alle auf die  $[H^+] 10^{-4,5}$  ein. Jedenfalls sind die Unterschiede in der  $[H^+]$  bei diesen Lösungen so gering, daß sie mit der erwähnten Indikatorenmethode nicht mehr gut festgestellt werden können. Gibt man aber mehr als 2 Mol Ammoniak auf 1 Mol Aluminiumnitrat hinzu, so bleibt auch nach langer Zeit, selbst wenn gelegentlich umgerührt wird, ein Bodenkörper von Aluminiumoxydhydrat erhalten. Die darüber stehende Flüssigkeit jedoch ist eine klare Lösung, sie enthält um so mehr Aluminiumverbindungen, je weniger Ammoniak ihr über die erwähnten 2 Moleküle hinaus hinzugegeben wird. Solche Lösungen haben auch die  $[H^+] 10^{-4,5}$ . Die in ihnen befindlichen Aluminiumverbindungen zeigen bemerkenswerterweise fast das gleiche Diffusionsvermögen, welches die Aluminiumverbindung einer Lösung besitzt, in der nur 2 Mol Ammoniak auf 1 Mol Aluminiumnitrat hinzugesetzt wurden. Unter sehr ähnlichen Bedingungen kann man aber Ferriperchloratlösungen mit reichlich 2,6 Mol Lauge auf

1 Mol Eisenperchlorat versetzen und erhält doch noch völlig klar bleibende, im stabilen Gleichgewicht befindliche Lösungen von basischen und sehr hochmolekularen Eisenverbindungen ohne Bodenkörper!

Um die Aggregationsvorgänge, welche der fortschreitenden Hydrolyse des Aluminiumnitrats parallel gehen und durch die Abnahme des Diffusionsvermögens bei Verringerung der  $[H^+]$  der Lösungen angezeigt werden, noch besser erkennen zu können, und um namentlich das, was bei der  $[H^+] 10^{-4.5}$  durch wachsenden Ammoniakzusatz vor sich geht, deutlicher hervortreten zu lassen, ist in der Fig. 5 das Diffusionsvermögen der Aluminiumverbindungen in Abhängigkeit von der hinzugesetzten Laugenmenge aufgetragen. Durch die gestrichelt gezeichnete Vertikale werden zwei Felder abgetrennt. In dem linken sinkt mit Abnahme der Salpetersäurekonzentration bzw. mit Zunahme der Ammoniakmenge die  $[H^+]$  allmählich bis  $10^{-4.5}$ , in dem rechten bleibt trotz weiterer Zugabe von Ammoniak die  $[H^+]$  konstant  $10^{-4.5}$ . Aus dem Kurvenverlauf ersieht

man nun ganz deutlich, daß die bei Abnahme der  $[H^+]$  einer Aluminiumnitratlösung auftretenden Hydrolyseprodukte sich — wie schon betont — kontinuierlich aggregieren, daß aber doch der Aggregationsverlauf eine schwache Verzögerung erkennen läßt, wenn 1 Mol Ammoniak zu 1 Mol Aluminiumnitrat hinzugesetzt wurde, wenn sich also in Lösung eine Verbindung vom Typus  $[Al(OH)(NO_3)_2 \cdot aq]_m$  gebildet hat. Danach fällt die Kurve wieder steiler aber kontinuierlich ab; sie zeigt jedoch abermals einen geringeren Fortschritt der Aggregation wenn 2 Mol Ammoniak auf 1 Mol Aluminiumnitrat hinzugesetzt wurden, wenn sich also in Lösung eine Verbindung etwa des Typus  $(Al<sup>O</sub>NO<sub>3</sub>)<sub>n</sub>$  gebildet hat. Beide Typen heben sich also ein wenig aus der kontinuierlichen Reihe immer basischerer und gleichzeitig höher molekularer Aluminiumverbindungen hervor, sie existieren bemerkenswerterweise in dem praktisch gleichen, sehr engen Bereich der  $[H^+]$  um  $10^{-4.5}$  herum.

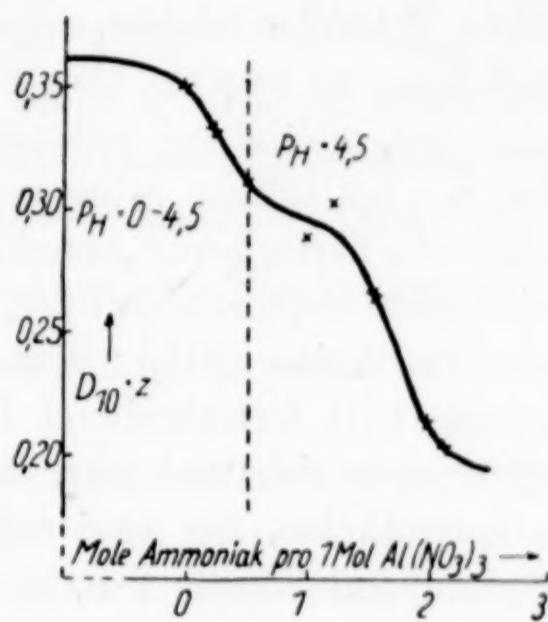


Fig. 5

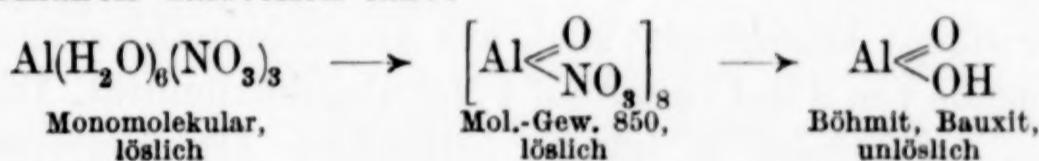
**III b. Näheres über die Aggregationsreaktion, die Molekulargröße und die Struktur der gelösten, isopolybasischen Aluminiumverbindungen**

Es ist festgestellt worden, daß sich aus Lösungen von Ferrisalzen, wenn man ihre Hydrolyse langsam und allmählich zum Fortschreiten bringt, nach Zugabe von etwa mehr als 2,6 Mol Lauge zu 1 Mol Ferriperchlorat der Göthit  $\text{FeO}(\text{OH})$  abscheidet. Die entsprechende Verbindung — den Böhmit bzw. Bauxit  $\text{AlO}(\text{OH})$  — kann man in analoger Weise aus Aluminiumsalzlösungen erhalten, wenn man ihnen mehr als 2 Mol Lauge auf 1 Mol Aluminiumnitrat hinzufügt, namentlich dann, wenn man das Oxyhydrat sich in der Hitze abscheiden läßt. Diese Tatsache erlaubt, so scheint uns, sich etwas genauere Vorstellungen zu machen über die Aggregationsreaktion der Hydrolyseprodukte, welche bei fallender  $[\text{H}^+]$  in Aluminiumsalzlösungen entstehen. Im stärker salpetersauren Gebiet liegt, das kann wohl als allgemein herrschende Annahme gelten, monomolekular gelöstes Aluminiumhexaaquotrinitrat vor, welches in das Kation  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_2]^+$  und das Anion  $(\text{NO}_3)^-$  dissoziieren dürfte. Mit fallender  $[\text{H}^+]$  der Lösung tritt fortschreitend Hydrolyse ein. Die Hydrolyseprodukte aggregieren sich und zwar tritt, offenbar nach Art einer Kondensationsreaktion, aus zwei durch die Hydrolyse entstandenen Hydroxylgruppen Wasser aus, es bildet sich zwischen zwei Aluminiumatomen eine Sauerstoffbrücke:  $\text{>} \text{Al}—\text{O}—\text{Al} \text{<}$ . Gleichzeitig wird hierbei die auf ein Aluminiumatom kommende Menge des Hydratationswassers geringer, so daß schließlich bei der weiteren Hydrolyse des Typus  $(\text{Al}=\overset{\text{O}}{\underset{\text{NO}_3}{\text{---}}})_n$  ein Produkt  $\text{Al}=\overset{\text{O}}{\underset{\text{OH}}{\text{---}}}$  resultiert, welches sich bei bestimmten Versuchsbedingungen als Böhmit bzw. Bauxit erweist; es fällt aus, da es praktisch unlöslich ist. Ob diese Oxyhydratabscheidung  $\text{AlO}(\text{OH})$  so beschaffen ist, daß man ihre kristalline Struktur als Böhmit z. B. mittels röntgenographischer Methoden erkennen kann, hängt noch von weiteren Faktoren ab, auf die zunächst nicht näher eingegangen sei. Wir sprechen hier übrigens natürlich nur von den Oxyhydratabscheidungen, welche als Endglieder einer ordnungsgemäß verlaufenden, langsam vorwärts gebrachten Hydrolyse auftreten, nicht aber etwa von solchen Oxyhydratabscheidungen, wie man sie z. B. durch Eingießen von Aluminiumsalzlösungen in überschüssiges Ammoniakwasser erhalten kann. Solche müssen namentlich anfänglich ganz andere Zusammensetzung und Beschaffenheit haben.

Eine Vorstellung über die Molekulargröße der Hydrolyseprodukte

kann man durch Anwendung der Beziehung  $D_1 \sqrt{M_1} = D_2 \sqrt{M_2}$  erhalten. Das im stärker salpetersauren Gebiet vorliegende aluminiumhaltige Kation  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_2]^+$  hat ein Molekulargewicht von 258 und einen mittleren Diffusionskoeffizienten  $D_{10} \cdot z = 0,36$ . Die letzte vor dem Ausfallen des Oxyhydrates noch stabil in Lösung befindliche, isopolybasierte und hochmolekulare Aluminiumverbindung hat einen mittleren Diffusionskoeffizienten  $D_{10} \cdot z = 0,20$ . Daraus berechnet sich ein Molekulargewicht von 840—850. Unter Zugrundelegung der eben entwickelten Anschauungen über den Mechanismus der Aggregation ergibt sich, daß die höchstbasierte, noch lösliche Aluminiumverbindung etwa achtfach aggregiert, also  $(\text{Al} \leqslant \text{NO}_3)_8^{\text{O}}$  zu schreiben ist. An der entsprechenden Stelle im System hydrolysierender Ferrisalze ergaben sich seiner Zeit<sup>1)</sup> basische, hochmolekulare Eisenverbindungen, welche etwa zehnfach aggregiert und analog  $(\text{Fe} \leqslant \text{ClO}_4)_{10}^{\text{O}}$  formuliert wurden. Also auch die Molekulargröße in den beiden hydrolysierenden Systemen ist an entsprechenden Stellen durchaus vergleichbar.

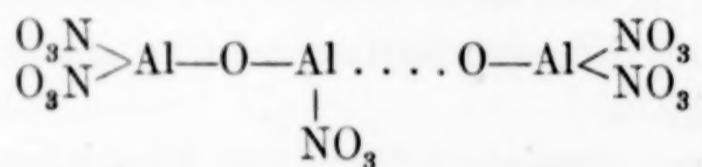
Hat man einer wäßrigen Lösung von Aluminiumnitrat pro 1 Mol 1 Mol Lauge hinzugesetzt, so enthält das dann gebildete Kation — z. B.  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{OH})(\text{NO}_3)]_m^+$ ,  $x < 6$  — etwa 2—3 Aluminiumatome,  $m$  ist also 2—3. Etwa nach Zusatz dieser Laugenmenge trat ja eine schwache Verzögerung im sonst mit fallender  $[\text{H}^+]$  kontinuierlichen Aggregationsverlauf ein, welcher sich also nunmehr schematisch folgendermaßen darstellen läßt:



Die weitgehende Parallelität der Erscheinungen im System hydrolysierender Ferri- und Aluminiumsalze läßt auch Rückschlüsse auf die Struktur der gelösten, höherbasischen und höhermolekularen Aluminiumverbindungen zu. In den ersten Abschnitten ist mitgeteilt worden, daß bei den aggregierten Hydrolyseprodukten der Ferrisalze bis zu dem Verbindungstypus  $(\text{Fe} \leqslant \text{ClO}_4)_{10}^{\text{O}}$  über Sauerstoffbrücken eine hauptsächlich kettenförmige bzw. stäbchenförmige Aneinanderlagerung vorherrschend sein dürfte, wird durch weiteren Laugenzusatz auch noch der letzte Perchloratrest durch die Hydroxyl-

<sup>1)</sup> I. c., S. 262.

gruppe ersetzt, so würde nunmehr auch eine bündelförmige Aneinanderlagerung der Hydrolyseprodukte mehr in Erscheinung treten können. Auch aus der Tatsache, daß man aus konzentrierteren Lösungen höherbasischer und hochmolekularer Eisenverbindungen, oder auch beim langsamen Zusatz von mehr als 2,6 Mol Lauge auf 1 Mol Ferriperchlorat stets Abscheidungen erhält, welche Strömungsdichroismus zeigen, haben wir diesen stäbchen- und später bündelförmigen Aufbau der hochaggregierten Eisenverbindungen gefolgert. Zwar läßt sich nun bei den basischen Aluminiumsalzlösungen und bei entsprechenden Versuchsbedingungen diese Strömungsdoppelbrechung nicht so allgemein feststellen; jedoch sind Beobachtungen des Phänomens durchaus vorhanden.<sup>1)</sup> Wir glauben daher in der Annahme nicht fehl zu gehen, daß auch die mit fallender  $[H^+]$  der wäßrigen Lösung entstehenden, immer höher basischen und höhermolekularen Aluminiumverbindungen sich hauptsächlich kettenförmig bzw. stäbchenförmig aneinanderlagern, z. B.:



Während nun einerseits eine weitgehende Ähnlichkeit der Erscheinungen bei den Systemen hydrolysierender Eisen- und Aluminiumsalze zu beobachten ist, gibt es andererseits auch Unterschiede. Aus wäßrigen Eisensalzlösungen fällt bei unseren Versuchsbindungen erst — wie bereits mehrfach betont wurde — ein bleibender Oxyhydratniederschlag aus, wenn mehr als 2,6 Mol Lauge auf 1 Mol Ferriperchlorat hinzugesetzt sind, aus Aluminiumsalzlösungen bereits nach Zugabe von 2 Mol Lauge auf 1 Mol Aluminiumnitrat. Die höchstabische, noch stabil in Lösung befindliche Aluminiumverbindung enthält etwa 8 Aluminiumatome. Der Grund für dieses unterschiedliche Verhalten wird wohl darin zu suchen sein, daß über den stäbchenförmig aufgebauten Verbindungstypus  $(Al < \begin{array}{c} O \\ NO_3 \end{array})_8$  hinaus bei den isopolybasischen Aluminiumverbindungen eine bündelförmige Aneinanderlagerung zu noch höherbasischen und höhermolekularen Gebilden nicht leicht und schnell vor sich geht, wohl aber bei den isopolybasischen Eisenverbindungen. Das Hydroxyd, welches zu der basischen Aluminiumverbindung des Typus  $(Al < \begin{array}{c} O \\ NO_3 \end{array})_8$  gehört, ist so schwer löslich, daß es sich sofort abscheidet, während im System

<sup>1)</sup> M. ASCHENBRENNER, Z. phys. Chem. 127 (1927), 415.

hydrolysierender Eisensalze das Löslichkeitsprodukt des entsprechenden Hydroxyds nicht überschritten und so die Bildung noch höherbasischer und höhermolekularer, bündelförmig aufgebauter Eisenverbindungen möglich wird.

### IIIc. Versuche zur präparativen Darstellung basischer Aluminiumverbindungen.

Mit fallender  $[H^+]$  einer Aluminiumsalzlösung bilden sich in kontinuierlicher Reihe immer höherbasische und höhermolekulare Hydrolyseprodukte. Je geringer die Acidität der Lösung wird, um so mehr verschiebt sich das mittlere Molekulargewicht der Aluminiumverbindung zu höheren Werten. Neben der basischen Aluminiumverbindung, welche dieses mittlere Molekulargewicht besitzt und in größerer Menge vorhanden ist, sind auch weniger basische und niedriger molekulare, ferner auch höher basische und höher molekulare vorhanden. Jedoch nimmt deren Menge um so rascher ab, je mehr sie sich von dem mittleren Molekulargewicht entfernen. Leichte Verzögerungen dieses Aggregationsverlaufes wurden an den Stellen beobachtet, an welchen Verbindungen des Typus  $Al(OH)(NO_3)_2$  und  $AlONO_3$  gebildet waren. Jedenfalls wurden die Diskontinuitäten der Diffusionskurve so gedeutet. Wir haben nun versucht, basische Aluminiumverbindungen dieser Zusammensetzung kristallin zu erhalten. Frisch gefälltes und sauber ausgewaschenes Aluminiumhydroxyd löst sich in Aluminiumnitratlösungen auf. Beim langsamen Verdunsten einer solchen Lösung, welche 1 Mol Aluminiumhydroxyd auf 2 Mol Aluminiumnitrat enthielt, kristallisierte jedoch zuletzt nur das bekannte Nonahydrat des normalen Aluminiumnitrats  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  aus. Der Befund ist folgendermaßen zu deuten: Der im Lösungsgleichgewicht vorhandene geringe Anteil an normalem Aluminiumnitrat  $Al(NO_3)_3$  überschreitet beim Einengen seine maximale Löslichkeit und kristallisiert aus. Es ist gewissermaßen eine Disproportionierung des gelösten mittelbasischen Aluminiumnitrats in normales Aluminiumnitrat und in höherbasisches, leichtlösliches Aluminiumnitrat  $AlO(NO_3)$  vor sich gegangen. Engt man über konzentrierter Schwefelsäure eine Lösung ein, welche 2 Mol Aluminiumhydroxyd auf 1 Mol Aluminiumnitrat enthält, so resultiert schließlich eine sirupöse, leimartige, fadenziehende Masse, welche bei weiterem Wasserentzug in ein glasartiges, hartes, nicht kristallin erscheinendes Produkt übergeht. Mit wenig Wasser bildet sich wieder die leimartige Masse und mit mehr Wasser die anscheinend unveränderte Ausgangslösung zurück. Diese isopolybasische Aluminiumverbindung

ist einerseits offenbar außerordentlich leicht löslich, andererseits mögen wohl auch geringe Mengen von Hydroxyd, welche kolloid verteilt in diesen Lösungen vorliegen, das Kristallisierungsvermögen stark herabmindern. Obwohl sich also die basische Aluminiumverbindung  $\left(\text{Al} \leqslant \text{NO}_3\right)_8^{\text{O}}$  in wohldefinierter, kristalliner Form nicht erfassen ließ, so erscheint doch ihre Existenz — wenigstens in Lösung — nach den übrigen Untersuchungen hinreichend gesichert.

#### III d. Messungen des optischen Absorptionsvermögens von Aluminiumperchloratlösungen verschiedener $[\text{H}^+]$ .

Ferner bedienten wir uns zum Studium der Hydrolysevorgänge in den wässrigen Lösungen der Aluminiumsalze optisch absorptiometrischer Messungen. Als Maß für die Absorption einer bestimmten Lichtart diente uns dabei der molare Extinktionskoeffizient. Man definiert diese Größe entsprechend der Formel

$$K = \frac{1}{c \cdot d} \cdot \log \frac{J_0}{J}$$

als den reziproken Wert der Schichtdicke  $d$  in Zentimeter, der für eine einmolare Lösung des Stoffes die Intensität des Lichtstrahles auf den zehnten Teil herabsetzt.

In der Formel bedeutet  $K$  den Extinktionskoeffizienten,  $c$  die Konzentration des Stoffes in Molen,  $d$  die Schichtdicke,  $J$  die Intensität des Lichtstrahles vor dem Eintritt in die Absorptionsküvette,  $J_0$  die Intensität des Lichtes nach der Absorption. In der Fig. 6 ist der molekulare Extinktionskoeffizient für drei Aluminiumperchloratlösungen verschiedener  $[\text{H}^+]$  in Abhängigkeit von der Wellenlänge des Lichtes aufgetragen.

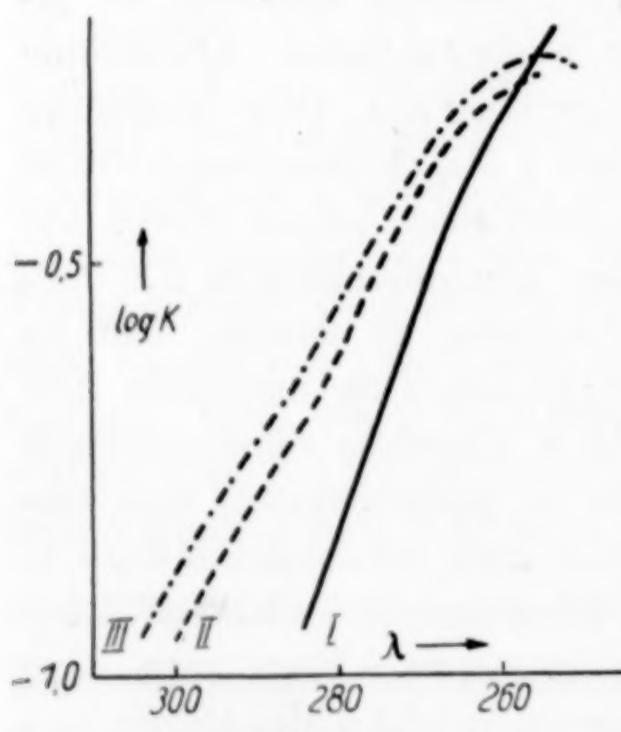


Fig. 6  
I  $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$     II  $\text{Al}(\text{ClO}_4)_2\text{OH}$   
III  $\text{Al}(\text{ClO}_4)(\text{OH})_2$

zentriert gewählt werden als für die Diffusionsversuche, und zwar wandten wir durchweg 0,5 molare Aluminiumperchloratlösungen

<sup>1)</sup> OSTWALD-LUTHER, Physiko-chemische Messungen, 1931, S. 875.

an. Der Kurvenzug I stellt das Absorptionsbild einer Lösung dar, die etwa 1 molar an Überchlorsäure war. Sie zeigt daher die Absorption des nichthydrolysierten Aluminiumions  $[Al(H_2O)_6(ClO_4)_2]^+$  an. In der Lösung, die der Absorptionskurve II entspricht, ist auf 1 Mol Aluminiumperchlorat 1 Mol Natronlauge, in der Lösung der Kurve III 2 Mole Natronlauge hinzugefügt worden. Diese Lösungen entsprechen also ihrer Zusammensetzung nach den beiden Verzögerungen im Verlauf der Diffusionskurve (Fig. 5). Die Kurve I zeigt den steilsten Anstieg. Weniger steil ist dagegen die Absorptionskurve der hydrolysierten Lösung II, und einen noch flacheren Verlauf besitzt die Kurve III. An einer großen Reihe von Beispielen haben wir früher gezeigt, daß dies das allgemeine Verhalten von solchen Oxydhydratlösungen ist, die sich hinsichtlich ihres Aggregationsgrades unterscheiden. Die Kurve, welche für die am stärksten aggregierte Verbindung gemessen wird, hat den flachsten Verlauf, und ihr Absorptionsbeginn ist am weitesten nach den längeren Wellen hin verschoben. Die Erscheinungen der Lichtabsorption und ihre Änderungen sind bei den Hydrolysevorgängen und Aggregationsprodukten in wäßrigen Aluminiumsalzlösungen nicht so ausgeprägt und deutlich wie z. B. in wäßrigen Ferrisalzlösungen<sup>1)</sup>, gleichwohl aber erkennt man, daß auch in diesem Falle die schon häufig bestätigte Regelmäßigkeit Gültigkeit hat, und daß durch die Messungen der Lichtabsorption in Aluminiumsalzlösungen definierter  $[H^+]$  die Schlußfolgerungen aus den Diffusionsversuchen in vollem Umfange bestätigt werden.

#### IV. Über Oxydhydratfällungen, besonders aus Aluminiumsalzlösungen

Hydrolysierende Systeme der behandelten Art scheiden bei Verringerung oder Erhöhung der  $[H^+]$  Niederschläge von Oxydhydraten aus. So fällt bei Verringerung der  $[H^+]$  aus wäßrigen Eisen- oder Aluminiumsalzlösungen Eisen- bzw. Aluminiumoxydhydrat aus, bei Erhöhung der  $[H^+]$  z. B. aus Alkaliwolframatlösungen Wolframsäurehydrat. Diese Reaktion verknüpft die in den vorhergehenden Abschnitten behandelten Fragestellungen, welche bei hydrolysierenden Systemen bezüglich der Beschaffenheit und Molekulargröße der Hydrolyseprodukte bestehen, auf das Engste mit den Problemen eines weiteren, gerade in den letzten Jahren vielfach bearbeiteten Gebietes der anorganischen Chemie und der Kolloidchemie. Es handelt sich um die eben erwähnten Oxydhydratabscheidungen. Die

<sup>1)</sup> l. c., S. 259 u. 262.

hierher gehörenden, anfänglich meist voluminösen, gallertartigen Niederschläge wandeln sich häufig — mehr oder weniger schnell — um und streben im Laufe von Alterungsprozessen Endzuständen zu. Durch Dampfdruckmessungen, durch röntgenographische Untersuchungen an den gefällten Präparaten selbst, durch Messung ihrer spezifischen Wärme, des magnetochemischen Verhaltens und durch Feststellung ihrer Wirksamkeit als Katalysatoren hat man sich eingehendere Kenntnisse über die Entstehung, die Eigenschaften und die chemischen Grundsubstanzen dieser schwierig zu behandelnden Stoffklasse zu verschaffen gesucht. Von dieser Seite aus ist die Stoffklasse der Oxydhydrate auch vielfach und mit Erfolg untersucht worden.<sup>1)</sup>

Eine andere, gewissermaßen entgegengesetzte Seite, von der aus man an die Oxydhydrate herankommen kann, ist die peinlich genaue Untersuchung aller Vorgänge, welche bei Veränderung der  $[H^+]$  in den Lösungen der amphoteren Oxydhydrate vor sich gehen, bevor die Fällungen sichtbar in Erscheinung treten. Unter diesem Gesichtspunkt standen ja die Untersuchungen, welche in den vorhergehenden Kapiteln besprochen worden sind. Man erhält so zunächst einmal Kenntnis von der Vorgeschichte der jüngsten Glieder in der Reihe alternder Oxyhydratabscheidungen. Ferner aber, und das sei hier besonders betont, kann man vielfach im gelösten Zustande Reaktionen — z. B. Teilchenvergrößerungen durch Kondensationsreaktionen — verfolgen, welche auch bei den Alterungsvorgängen im Gelzustand der Oxyhydratniederschläge auftreten. Die Gelalterung besteht also keineswegs allein in dem rein physikalischen Vorgang der Teilchenvergröberung, wodurch der Porendurchmesser des Kapillarsystems von einem Gel vergrößert und seine Wasserabgabe erleichtert wird, sie ist vielmehr fast immer mit Umwandlungen (Kondensationsreaktionen) verbunden. In diesem Sinne wurden auch die

<sup>1)</sup> v. BEMMELEN, Z. anorg. Chem. **13** (1897), 233; **59** (1908), 225; **62** (1909), 1; Rec. Trav. Pays-Bas **7**, 37 u. **7**, 75; R. ZSIGMONDY, Kolloidchemie 5. Aufl. (1927), II. Teil, S. 76; HÜTTIG, Z. anorg. u. allg. Chem. **196** (1931), 403 und frühere Arbeiten; R. FRICKE, Z. anorg. u. allg. Chem. **191** (1930), 129 und frühere Arbeiten. Zusammenfassendes Referat: Koll.-Ztschr. **49** (1929), 229; F. HABER, Die Naturwissenschaften **13** (1925), 1010; J. BÖHM, Z. anorg. u. allg. Chem. **149** (1925), 205; P. A. THIESSEN, Z. anorg. u. allg. Chem. **195** (1931), 83; WILLSTÄTTER u. KRAUT, Ber. **64** (1931), 1697 und frühere Arbeiten; A. SIMON, Z. anorg. u. allg. Chem. **185** (1930), 281 und frühere Arbeiten; W. BILTZ, Z. anorg. u. allg. Chem. **172** (1928), 292 und frühere Arbeiten; E. WEDEKIND, Z. anorg. u. allg. Chem. **186** (1930), 49 und frühere Arbeiten; W. H. ALBRECHT, Ber. **62** (1929), 1475 und frühere Arbeiten.

Ergebnisse zahlreicher Entwässerungsversuche gedeutet, welche von WILLSTÄTTER, KRAUT und ihren Mitarbeitern<sup>1)</sup> an den gallertartigen Fällungen von Aluminiumoxyhydrat, Kieselsäure und Zinnsäure vorgenommen wurden.

Es besteht die Tatsache, daß das Endprodukt der Alterung eines bei beliebigen Bedingungen bereiteten, im Gelzustande vorliegenden Oxyhydratniederschlages häufig identisch ist mit dem Stoff, welchen man auch — durch weitere Veränderung der  $[H^+]$  in entsprechender Richtung — aus einer Lösung erhalten kann, in der die letzte, höchstaggregierte, aber noch in stabilem Lösungsgleichgewicht befindliche Verbindung vorhanden ist.<sup>2)</sup> Am Beispiel der Fällung von Eisenoxyhydrat sei das Gesagte näher erläutert. Gießt man z. B. eine saure Ferrinitratlösung in kalte, überschüssige Lauge, so fällt ein Eisenoxyhydrat aus, dessen Zusammensetzung unter bestimmten Versuchsbedingungen gut der Formel des Eisenhydroxydes  $Fe(OH)_3$  entspricht. Es handelt sich hier um das schwerlösliche Hydroxyd, welches dem im sauren Gebiet beständigen, monomolekular in Lösung befindlichen Ferrisalz zugehört. Die bei allmählich fallender  $[H^+]$  einsetzende, eine gewisse Zeit beanspruchende Bildung immer höherbasischer und höhermolekularer Eisenverbindungen kann in diesem Falle nicht erfolgen. Das hydrolysierende System wird bei der durch seine anfängliche  $[H^+]$  bestimmten Gleichgewichtslage in der zugehörenden Hydroxydverbindung gewissermaßen eingefroren. Die Aggregation geht nun im Gelzustand vor sich, wenn auch wegen der geringenen Beweglichkeit mit sehr viel kleinerer Geschwindigkeit. Die Gelalterung führt nun über eine große Anzahl von Zwischenstufen unter Wasseraustritt zu dem hochmolekularen, kristallisationsfähigen Produkt  $Fe<^O_{OH}$ , dem Göthit.

Beim Aluminiumhydroxyd liegen die Verhältnisse sehr ähnlich. Aus dem primär ausfallenden Hydroxyd wird durch die langsame Gelalterung die Verbindung  $Al<^O_{OH}$ , der Böhmit. Zu demselben Produkt gelangt man auch, wenn man die Hydrolyse wäßriger Aluminiumsalzlösungen sehr langsam vorwärts bringt und das Hydroxyd sich in der Hitze ausscheiden läßt. Durch die höhere Temperatur wird die Aggregationsreaktion, sei es nun im gelösten oder auch im

<sup>1)</sup> WILLSTÄTTER u. KRAUT, I. c., S. 23. Vgl. darüber auch: R. ZSIGMONDI, Kolloidchem. 1927, II, S. 106 u. 108; D. R. G. BONNELL, Z. anorg. u. allg. Chem. 169 (1928), 345.

<sup>2)</sup> I. c., S. 263.

Gelzustand sehr stark beschleunigt, so daß sich leichter das Endprodukt der Aggregation bilden kann. In den hochaggregierten, stäbchenförmig konstituierten Molekülen ist nun aber schon eine gewisse Ordnung eingetreten. Das ist die Vorstufe für die regelrechte Kristallisation. Die einzelnen hochaggregierten Moleküle brauchen sich nur noch in bestimmter Weise aneinander zu lagern, wozu sie infolge ihres anisodimensionalen Baues leicht befähigt sind. In diesen Molekülaggregaten geht dann natürlich die Umformung zum Kristall vor sich. Auf diese Weise bildet sich aus dem gelförmigen Produkt  $\text{Al}^{<}\text{OH}$  das kristallisierte Produkt  $\text{Al}^{<}\text{OH}$ . Während nun aber im System des Eisenhydroxyds der Göthit das Endprodukt der Gelalterung ist<sup>1)</sup>, verändert sich das kristallisierte Aluminiumhydroxyd  $\text{Al}^{<}\text{OH}$  noch weiter. Das hochaggregierte, noch nicht kristallisierte Hydroxyd  $\text{Al}^{<}\text{OH}$  ist das Endprodukt der Aggregationsreaktion, nicht aber das daraus entstandene, kristallisierte Oxyhydrat der gleichen Zusammensetzung das Endprodukt der Umwandlungen.<sup>2)</sup>

Der Böhmit nimmt Wasser auf und lagert sich zunächst in den Bayerit um, der die Formel  $\text{Al}(\text{OH})_3$  besitzt. Der Bayerit verwandelt sich weiter in den Hydrargyllit, der das Endprodukt der Umwandlung im Kristallzustande darstellt.<sup>3)</sup> <sup>4)</sup> So tritt das Wasser, das unter dem Einfluß der Aggregationsreaktion aus dem Molekül verdrängt wurde, wieder in das Molekül ein und macht diese Reaktionen scheinbar wieder rückgängig. Das ist aber nur formal so, da man scharf zwischen den reinen, gelartigen und den kristallisierten Verbindungen unterscheiden muß. Nur so kann man es erklären, daß eine Substanz, die zunächst in wasserreichem Zustand ausfällt, Wasser abgibt, um es später wieder aufzunehmen. Bestünde kein Unterschied chemischer Art zwischen dem anfangs ausgefallenen Hydroxydgel von der Zusammensetzung  $\text{Al}(\text{OH})_3$  und dem kristallisierten Hydrargyllit der gleichen Formel, so wäre nicht zu verstehen, wie es über einen anderen, wasserärmeren Stoff, dem Böhmit in diese Form übergeht.

<sup>1)</sup> J. BÖHM, Z. anorg. u. allg. Chem. **149** (1925), 205.

<sup>2)</sup> G. HÜTTIG u. H. GARSIDE, Z. anorg. u. allg. Chem. **179** (1929), 49.

<sup>3)</sup> Siehe darüber die zusammenfassende Darstellung von R. FRICKE, Koll-Ztschr. **49** (1929), 230; L. HAVESTADT u. R. FRICKE, Z. anorg. u. allg. Chem. **188** (1930), 357.

<sup>4)</sup> G. HÜTTIG u. E. VON WITTGENSTEIN, Z. anorg. u. allg. Chem. **171** (1928), 332.

**Göttingen, Anorganische Abteilung des allgemeinen chemischen Universitätslaboratoriums, August 1931.**

Bei der Redaktion eingegangen am 1. August 1931.

## Untersuchungen über die Löslichkeit der Gase

1. Mitteilung:

### Löslichkeit des Argons unter hohen Drucken

Von BERTHA SISSKIND und I. KASARNOWSKY

Für die Theorie der anziehenden Molekularkräfte erschien es von Wert, weiteres empirisches Material über die Löslichkeit der Gase bei verschiedenen Temperaturen und Drucken zu sammeln. Insbesondere ist dabei auch zu hoffen, neue Auskunft über die Natur der Restaffinität zu gewinnen. Die Gaslösungen bieten in dieser Hinsicht insofern Interesse, als hier alle Übergänge zwischen Gemischen inerter Stoffe und den einfachsten chemischen Systemen, wie etwa die Gassolvate, anzutreffen sind.

Als Untersuchungsobjekte haben wir zunächst die Edelgase gewählt. Die Lösungen dieser Gase haben den Vorzug, daß hier offenbar a priori solche Arten der Wechselwirkung, welche mit einem tieferen Eingriff in die Struktur der Elektronenhüllen der betreffenden Atome verbunden sind, wegfallen. Die vorliegende kurze Mitteilung enthält die Ergebnisse einiger Messungen über die Löslichkeit von Argon bei hohen Drucken in sieben Lösungsmitteln.<sup>1)</sup>

#### Apparatur und Arbeitsweise

Die Löslichkeitsmessungen wurden in einer Stahlbombe nach IPATJEW JUN.<sup>2)</sup> ausgeführt. Die Bombe von etwa 100 cm<sup>3</sup> Inhalt ist mit zwei Hähnen nach HOFER versehen für Zuleitung des Gases und

<sup>1)</sup> Löslichkeitsmessungen am Argon wurden bisher nur bei Atmosphärendruck ausgeführt. Vgl. ESTREICHER, Z. phys. Chem. **31** (1899), 176; WINKLER, Z. phys. Chem. **55** (1906), 344; A. v. ANTROPOFF, Z. Elektrochem. **25** (1919), 269; LANNUNG, Journ. Am. Chem. Soc. **52** (1930), 68.

<sup>2)</sup> Eine ausführliche Beschreibung des Apparates von IPATJEW JUN. erscheint demnächst in den Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft. Wir möchten Herrn IPATJEW JUN. auch an dieser Stelle unseren besten Dank für die freundliche Überlassung seiner Bombe aussprechen.

Entnahme der Flüssigkeit und einem sorgfältig kalibrierten Kontrollmanometer von SCHÄFFER und BUDENBERG. Der Apparat ist um eine horizontale Achse drehbar montiert. Ein angeschweißter und gut gegen Wärmeverluste geschützter Eisenmantel mit seitlichem Stutzen diente als Behälter für die Kältemischung. Das Reaktionsrohr wurde in der Regel mit 35—40 cm<sup>3</sup> Flüssigkeit beschickt. Vor dem Einfüllen der Flüssigkeit wurde in der Bombe eine Argonatmosphäre hergestellt, die während des Einfüllens erhalten werden konnte. Als geeignetes Kältegemisch erwies sich feste Kohlensäure und Alkohol. Nach Einstellung der konstanten Temperatur wurde Argon eingeleitet, wobei der Druck mit Hilfe des oberen Hahnes reguliert werden konnte. Zur Erreichung des Gleichgewichts waren höchstens 350—400 Umdrehungen nötig, was etwa 3—4 Stunden in Anspruch nimmt. Alle zehn Umdrehungen schritt man zur Temperaturmessung. Durch Zusatz von kleinen Mengen fester Kohlensäure konnte die Temperatur der Bombe auf 0,2—0,3° konstant gehalten werden. Zur Messung der gelösten Gasmenge wurde an den unteren Kapillarhahn der Bombe eine mit Quecksilber gefüllte, sorgfältig kalibrierte, mit Zweiweghahn und Wassermantel versehene Gasbürette angeschlossen (Rauminhalt der Bürette 25 cm<sup>3</sup>, Teilung in 0,025 cm<sup>3</sup>). Bei Messung der bei Atmosphärendruck in der Bürette abgeschiedenen Gasmenge wurde die Temperatur (20° oder 10°) auf 0,1° konstant gehalten. Das Niveaurohr der Bürette konnte mit Hilfe einer feinen Mikrometervorrichtung gehoben und gesenkt werden. Bei der Probeentnahme der Flüssigkeit wurde der Druck in der Bombe über den abgelesenen Enddruck hinaus etwas erhöht, um eine Gasabgabe wegen Volumenvergrößerung des Gasraums zu vermeiden. Da der Apparat erschütterungsfrei montiert war und die Überführung der Flüssigkeit rasch vor sich geht, entstehen durch diese Arbeitsweise keine merklichen Fehler, was durch besondere Versuche geprüft wurde. Die Probeentnahme der Lösung geschah in mehreren Portionen, wobei die erste verworfen wurde.

Jeder Versuch wurde zwei- bis dreimal wiederholt. Die Abweichungen zwischen Parallelversuchen betrugen höchstens 1%. Das Argon vom Werk „Sschatii Gas“, Moskau, bezogen, enthielt an Verunreinigungen 3—4% N<sub>2</sub> und 0,1% O<sub>2</sub>. Als Wasser wurde Leitfähigkeitswasser benutzt. Absoluter Methylalkohol und Äthylalkohol (99,8%ig) waren in üblicher Weise gereinigt und wurden frisch benutzt. Die übrigen Flüssigkeiten waren reinste KAHLBAUM'sche Präparate.

**Versuchsergebnisse**

Die bei Entspannung auf Atmosphärendruck in der Bürette abgeschiedene Gasmenge wurde mit Hilfe der Gleichung

$$v = \frac{(B - p - p_x)v'}{760(1 + \alpha t)}$$

auf 0° und 760 mm umgerechnet. Es bedeuten

$B$  den reduzierten Barometerdruck,

$p$  den Dampfdruck des reinen Lösungsmittels bei der Temperatur der Messung,

$p_x$  den Druck der Flüssigkeitssäule in Millimeter Hg,

$v'$  das direkt abgelesene Gasvolumen,

$t$  die Temperatur der Messung,

$\alpha$  den Ausdehnungskoeffizient der Gase.

Zu  $v$  wird dann noch die bei Atmosphärendruck in Lösung gebliebene Gasmenge addiert, welche für Wasser, Methylalkohol, Äthylalkohol und Aceton den Messungen von LANNUNG<sup>1)</sup> entnommen werden konnte. Für Benzaldehyd, Äthyläther und Pentan, bei denen noch keine Daten vorliegen, wurde die nötige Korrektur aus unseren Messungen bei hohen Drucken unter Annahme der Gültigkeit des HENRY'schen Gesetzes abgeleitet. Eine Korrektur wegen des Stickstoffgehaltes wurde auf Grund der Messungen von COSTE<sup>2)</sup> und JUST<sup>3)</sup> unter Benutzung des HENRY'schen Gesetzes angebracht. Aus der so gewonnenen Gesamtmenge des gelösten Gases  $W_{\text{korr.}}$  konnte der BUNSEN'sche Absorptionskoeffizient nach

$$\alpha = \frac{W_{\text{korr.}}}{W_{\text{fl.}} \cdot P}$$

ermittelt werden, wo  $W_{\text{fl.}}$  das Volumen des Lösungsmittels<sup>4)</sup> bei der Temperatur der Sättigung und  $P$  den Sättigungsdruck bedeuten.

Tabelle 1 enthält die für Argon in Wasser bei 0,2° und 25 bis 125 Atmosphären Druck gefundenen Daten.

<sup>1)</sup> LANNUNG, Journ. Am. Chem. Soc. **52** (1930), 68.

<sup>2)</sup> COSTE, Journ. phys. Chem. **31** (1927), 83.

<sup>3)</sup> JUST, Z. phys. Chem. **37** (1901), 342.

<sup>4)</sup> Genauer: das Volumen der bei 1 Atm. Druck mit Argon gesättigten Lösung.  
Der Unterschied liegt aber weit unterhalb der Messungsfehler.

Tabelle 1  
Löslichkeit des Argons in Wasser bei + 0,2° C

Druck in Atm. <i>P</i>	Die bei dem Druck <i>P</i> in 1 ccm H <sub>2</sub> O ge- löste Argon- menge in ccm <i>W<sub>0</sub></i>	<i>W<sub>0</sub></i> korr.	Mole Wasser pro Gramm- atom Argon	BUNSEN'scher Absorptions- koeffizient <i>α</i>	Abweichung vom HENRY- schen Gesetz in Proz.
1 <sup>1)</sup>	0,0515	0,0515	24155	0,0515	—
25	1,25	1,29	963	0,0516	+ 0,2
50	2,46	2,52	493	0,0504	- 2,2
75	3,43	3,50	355	0,0467	- 9,3
100	4,27	4,35	286	0,0435	- 15,5
125	4,97	5,06	246	0,0405	- 21,4

Die Übereinstimmung unserer  $\alpha$ -Werte aus den Messungen bei 25 und 50 Atm. mit dem Wert von LANNUNG, der nach einer ganz anderen Methode gefunden wurde, ist sehr gut. Wie ersichtlich, gilt das HENRY'sche Gesetz bis 50 Atm. Druck. Bei höheren Drucken finden wir zunehmende Abweichungen, und zwar stark verminderte Löslichkeit. Der Wert für 125 Atm. mußte wegen Bildung des festen Argonhydrates<sup>2)</sup> (Verstopfung der Kapillare) bei + 3° gemessen werden und wurde dann mit Hilfe der Daten von LANNUNG auf 0,2° umgerechnet.

Tabelle 2 und 3 enthalten die für Methyl- und Äthylalkohol gefundenen Werte.

Tabelle 2  
Löslichkeit des Argons in Methylalkohol bei + 0,2° C.

Druck in Atm. <i>P</i>	Die bei dem Druck <i>P</i> in 1 ccm CH <sub>3</sub> OH gelöste Argon- menge in ccm <i>W<sub>0</sub></i>	<i>W<sub>0</sub></i> korr.	Mole CH <sub>3</sub> OH pro Gramm- atom Argon	BUNSEN'scher Absorptions- koeffizient <i>α</i>	Abweichung vom HENRY- schen Gesetz in Proz.
1 <sup>3)</sup>	0,262	0,262	2111	0,262	—
25	7,56	7,76	72	0,310	+ 18,3
50	15,8	16,2	34	0,325	+ 24,0
75	23,2	23,8	23	0,317	+ 20,9
100	30,1	30,9	18	0,309	+ 17,9

<sup>1)</sup> LANNUNG, l. c.

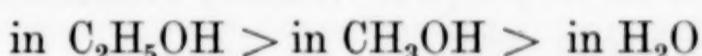
<sup>2)</sup> VILLARD, Compt. rend. 123 (1896), 377; DE FORCRAND, Compt. rend. 176 (1923), 355; nach FORCRAND beträgt bei 0,2° der Zersetzungsdruk des festen Argonhydrates 98,5 Atm. Wir konnten dagegen bei 0,2° und 100 Atm. Druck keine Hydratbildung beobachten, was vielleicht mit Reaktionshemmungen zusammenhängen mag, die FORCRAND erwähnt.

<sup>3)</sup> LANNUNG, l. c.

Tabelle 3  
Löslichkeit des Argons in Äthylalkohol bei + 0,2° C.

Druck in Atm. <i>P</i>	Die bei dem Druck <i>P</i> in 1 ccm C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH gelöste Argon- menge in ccm <i>W</i> <sub>0</sub>	<i>W</i> <sub>0</sub> korr.	Mole C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH pro Gramm- atom Argon	BUNSEN'scher Absorptions- koeffizient <i>a</i>	Abweichung vom HENRY- schen Gesetz in Proz.
1 <sup>1)</sup>	0,251	0,251	1538	0,251	—
25	7,39	7,57	51	0,303	+ 20,7
50	15,4	15,8	24	0,315	+ 25,5
75	22,3	22,8	17	0,304	+ 21,1
100	26,9	27,5	14	0,275	+ 9,5

Auch bei den beiden Alkoholen finden wir starke Abweichungen vom HENRY'schen Gesetz, aber im Gegensatz zu Wasser — im Sinne einer Zunahme der Löslichkeit, wobei in der Nähe von 50 Atm. ein Maximum der Absorptionskoeffizienten zu liegen scheint. Drückt man die Löslichkeit in Molen Lösungsmittel pro Mol Argon aus, so bleibt die Reihenfolge der Löslichkeit



bei allen gemessenen Drucken bestehen.

Tabelle 4 enthält noch einige Messungen an Pentan, Äthyläther, Aceton und Benzaldehyd.

Tabelle 4

Löslichkeit des Argons in einigen weiteren Lösungsmitteln bei + 0,2° und 25 Atm.

Lösungsmittel	Die bei 25 Atm. in 1 ccm Lösungsmittel gelöste Argonmenge <i>W</i> <sub>0</sub>	Lösungsmittel	Die bei 25 Atm. in 1 ccm Lösungsmittel gelöste Argonmenge <i>W</i> <sub>0</sub>
Pentan, norm.	33,0	Aceton . . .	9,31
Äthyläther. . .	13,8	Benzaldehyd . . .	2,67

Bemerkenswert ist für Aceton die starke Abweichung vom HENRY'schen Gesetz ( $\sim 40\%$ ) nach der Seite einer Löslichkeitszunahme, die sich beim Vergleich des von uns bei 25 Atm. gemessenen Wertes mit demjenigen von LANNUNG bei 1 Atm. gefundenen ( $\alpha = 0,266$ ) ergibt.

Tabelle 5 enthält schließlich eine Zusammenstellung der bisher bekannten Löslichkeiten von Argon, nach steigender Löslichkeit geordnet.

<sup>1)</sup> LANNUNG, l. c.

Tabelle 5  
Löslichkeit des Argons bei 0°

Lösungsmittel	$\alpha$	Mole Lösungsmittel pro Grammatom Argon	Löslichkeit in Molenbrüchen $\frac{n}{n + n_L} \cdot 10^4$
Wasser <sup>1)</sup> . . . . .	0,0515	24155	0,414
Methylalkohol <sup>1)</sup> . . . . .	0,263	2100	4,76
Benzaldehyd <sup>2)</sup> . . . . .	0,106	2074	4,82
Cyclohexanol <sup>1)</sup> . . . . .	0,107	1980	5,05
Äthylalkohol <sup>1)</sup> . . . . .	0,251	1529	6,54
Benzol <sup>1)</sup> . . . . .	0,217	1162	8,60
Aceton <sup>1)</sup> . . . . .	0,267	1142	8,75
Cyclohexan <sup>1)</sup> . . . . .	0,314	660	15,1
Äthyläther <sup>2)</sup> . . . . .	0,554	390	25,6
Pentan <sup>2)</sup> . . . . .	1,32	147	67,6

Wie ersichtlich, zeigt das unpolare Pentan die höchste Löslichkeit für Argon, welche auf molekulare Mengen der Lösungsmittel bezogen 163 mal größer ist als diejenige in Wasser, während der polare Äthyläther an zweiter Stelle steht.

Wir untersuchen gegenwärtig die Löslichkeit von Argon in einer Reihe von weiteren polaren und unpolaren Lösungsmitteln und werden dann versuchen, Beziehungen zwischen Molekularstruktur und Löslichkeit aufzufinden.

#### Diskussion der Ergebnisse

Besonders auffallend ist das entgegengesetzte Verhalten von Wasser und den beiden Alkoholen in bezug auf die Abweichungen vom HENRY'schen Gesetz. Versucht man diese Abweichungen beim Wasser zu deuten, so wird man im Anschluß an die Untersuchungen von TAMMANN<sup>3)</sup> eine Änderung des Assoziationszustandes des Wassers dafür verantwortlich machen. Bei Erhöhung der Temperatur oder des Druckes tritt nämlich eine Verminderung der Konzentration der eisbildenden Molekülart I des Wassers ( $H_2O$ )<sub>6</sub> ein. Um den abnormalen Gang der Löslichkeit des Argons mit der Temperatur zu deuten (Löslichkeitsabnahme bei Temperaturerhöhung von 0° auf 50°

<sup>1)</sup> LANNUNG, l. c.; die Zahlen sind auf 0° umgerechnet.

<sup>2)</sup> Berechnete Werte aus den Zahlen der Tabelle 4 mit Hilfe des HENRY'schen Gesetzes.

<sup>3)</sup> G. TAMMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. 158 (1926), 117.

während  $l < 1$  ist) nimmt TAMMANN an, daß die Löslichkeit des Argons in Wasser hauptsächlich von der Bildung eines Hydrats mit der Molekülart I abhängt. Danach sollte im einfachsten Falle die Löslichkeit wenigstens bei niedrigen Temperaturen, wo die Konzentration der Molekülart I am größten ist, derselben angenähert proportional sein.<sup>1)</sup> Wie aus Tabelle 6 ersichtlich, steht diese Folgerung in keinem Widerspruch mit den neuesten Daten von LANNUNG<sup>2)</sup>, indem zwischen 0° und 10° die Abweichung von der Proportionalität bloß 2,4% beträgt. Wie zu erwarten, nimmt die Löslichkeit etwas langsamer ab, als die Konzentration der Molekülart I, da letztere auch bei 0° bloß 15% beträgt und das übrige Wasser doch auch eine gewisse Löslichkeit für Argon besitzen muß, die wohl normalerweise einen positiven Temperaturkoeffizient aufweisen wird. Es erscheint somit sehr wahrscheinlich, daß bei niedrigen Temperaturen die Löslichkeit des Argons im Wasser hauptsächlich durch die Molekülart I bedingt wird.

Tabelle 6

Temperatur	OSTWALD'sche Löslichkeit $l$	Konzentration der Molekülart I (TAMMANN)	$\frac{c}{l}$
0	0,0515	0,15	2,91
10	0,0422	0,12	2,84
20	0,0361	0,08	2,22

Aus den Daten von TAMMANN (l. c.) folgt nun, daß bei Druckerhöhung die Konzentration der Molekülart I ebenfalls abnehmen muß, was somit die von uns beobachteten Abweichungen vom HENRYSchen Gesetz im Sinne verminderter Löslichkeit qualitativ richtig wiedergibt. Eine quantitative Prüfung zeigte, daß zwischen 75 und 125 Atm. Druck die beobachteten Abweichungen 2—2½ mal größer sind, als die unter Annahme einer Proportionalität zwischen Löslichkeit und Konzentration der Molekülart I berechneten.

Würde man dieselben Überlegungen auf die Alkohole übertragen, so könnte aus der erhöhten Löslichkeit auf eine Verschiebung des

<sup>1)</sup> G. TAMMANN, Z. Elektrochem. 33 (1927), 425.

<sup>2)</sup> LANNUNG, l. c., zit. VALENTINER, hat auch, Z. Physik 42 (1927), 258, an Hand seiner Rechnungen und der älteren Versuchsdaten gezeigt, daß bei den Edelgasen der auf die Molekülart I entfallende Überschuß der Löslichkeit einigermaßen proportional der Konzentration  $c$  ist.

Assoziationsgleichgewichts unter dem Einfluß des Druckes im Sinne der Bildung einer Molekülart, welche besondere Affinität zum Argon hat, geschlossen werden. Der komplizierte Gang dieser Abweichungen, sowie der Befund von VAN LAAR<sup>1)</sup>, wonach das Assoziationsgleichgewicht des Alkohols viel weniger druckempfindlich sein sollte als dasjenige des Wassers, zeigen, daß die Verhältnisse sehr verwickelt sind. Wir möchten daher zunächst die Ergebnisse der weiteren Messungen abwarten.

---

<sup>1)</sup> VAN LAAR, Z. phys. Chem. **31** (1899), 1.

**Moskau,** Karpow-Institut für Chemie. Laboratorium für anorganische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. August 1931.

## Die Ermittlung des Basizitätsverhältnisses von Samarium und Gadolinium durch quantitative Röntgenanalysen

Von PAUL GÜNTHER, ALFONS KOTOWSKI und HERBERT LEHL

Mit einer Figur im Text.

Die Elemente der Reihe der Seltenen Erden sind Basen von mittlerer Stärke, deren Basizität im allgemeinen mit steigender Ordnungszahl abnimmt. Diese Abschwächung des heteropolaren Charakters der Hydroxyde und der anderen Verbindungen der Seltenen Erden hat ihre Ursache in der Zunahme der Bindungsfestigkeit der Valenzelektronen mit steigender Kernladungszahl. Die Stärke der Bindungsfestigkeit und damit die Basizität muß aus der Größe der Atom- bzw. Molekularvolumina zu erkennen sein. Einige Arbeiten, die sich hiermit beschäftigen, sollen im folgenden zunächst beschrieben werden. Wegen der Schwierigkeit der Reindarstellung der metallischen Seltenen Erden ist das Atomvolumen erst bei sieben Elementen dieser Gruppe (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Y, Yb) bekannt.<sup>1)</sup> Es liegt bei etwa 20, während das Atomvolumen von Barium (56) bei 40 und von Tantal (73) bei 10 liegt. Da die Isomorphie und die vollkommene Reinheit der metallischen Seltenen Erden nicht feststeht, läßt sich hieraus nicht viel erkennen.

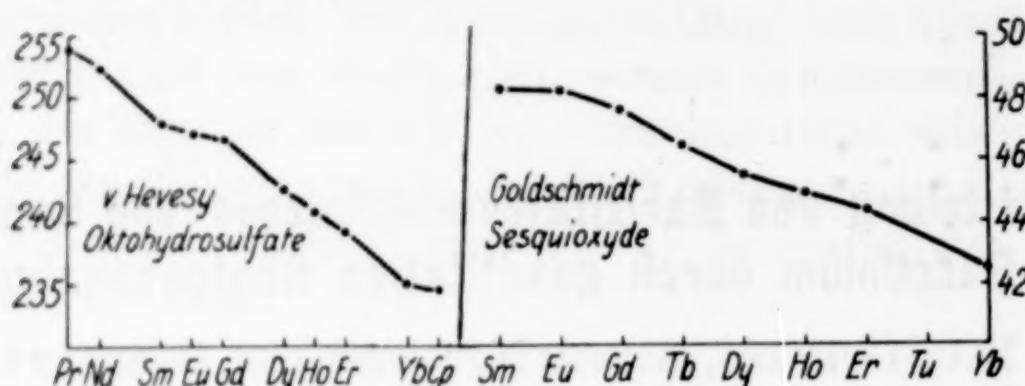
In neuerer Zeit sind dann eingehende Untersuchungen von V. M. GOLDSCHMIDT<sup>2)</sup> und seinen Mitarbeitern über die Molekularvolumina der Sesquioxide, sowie von G. v. HEVESY<sup>3)</sup> über die Molekularvolumina der Oktohydrate der Sulfate gemacht worden. Diese beiden Arbeiten geben erst ein klares Bild über die Abhängigkeit der Molekularvolumina von der Atomnummer durch die Vollständigkeit der untersuchten Erden, wie auch dadurch, daß hier nur isomorphe Verbindungen zur Anwendung kamen. Werden die Mole-

<sup>1)</sup> Vgl. G. v. HEVESY, Die Seltenen Erden vom Standpunkte des Atombau. Verlag J. Springer (1927), 27.

<sup>2)</sup> GOLDSCHMIDT, ULRICH, BARTH, Osloer Akad. Ber. Nr. 5 (1925); BARTH, LUNDE, ebenda (1925) Nr. 6; GOLDSCHMIDT, ebenda (1926) Nr. 2.

<sup>3)</sup> G. v. HEVESY, Z. anorg. u. allg. Chem. 147 (1925), 223.

kularvolumina in Abhängigkeit von der Atomnummer aufgezeichnet, so erhält man folgende zwei Kurven:



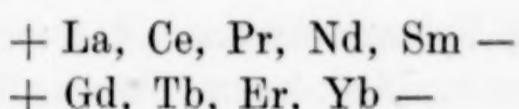
Das Ergebnis neuerer und auch einiger älterer<sup>1)</sup> Untersuchungen über die Molekularvolumina der Verbindungen der Seltenen Erden läßt sich dahin zusammenfassen, daß das Volumen mit steigender Ordnungszahl abnimmt, die Bindungsfestigkeit also steigt. Dieses ist wiederum gleichbedeutend mit einer Abnahme der Basizität. Diese Abnahme erfolgt im allgemeinen regelmäßig, jedoch ist der Unterschied der Atomvolumina und damit wohl auch der Basizität zwischen Samarium (62) und Gadolinium (64) geringer als der Unterschied der Ordnungszahlen erwarten läßt: Es macht sich hier der Abschluß einer Untergruppe beim Europium (63) bemerkbar.

In einem gewissen Gegensatz zu diesem Ergebnis stehen eine Reihe älterer und neuerer Beobachtungen<sup>2)</sup> über die Reihenfolge, in der die Hydroxyde der Seltenen Erden aus den Lösungen der Salze durch Basen gefällt werden. Die Reihenfolge ist im allgemeinen identisch mit derjenigen der Molekularvolumina; eine durch das geringere Molekularvolumen als schwächer basisch gekennzeichnete Erde fällt dabei stets vor der stärker basischen aus. Bei dem Paar Sm-Gd wird jedoch nicht nur die bei der Untersuchung der Molekularvolumina beobachtete geringfügige Unregelmäßigkeit, sondern geradezu eine Umkehrung dieses Tatbestandes behauptet. Samarium soll vor dem Gadolinium ausfallen, so daß also in diesem Falle die Basizitäten sich nicht in der Reihenfolge der Ordnungszahlen ändern würden.

<sup>1)</sup> RETGERS, Z. phys. Chem. **16** (1895), 651; BENEDICKS, Z. anorg. Chem. **39** (1904), 41; BOURION, Ann. chim. phys. **21** (1910), 83; JANTSCH, Z. anorg. Chem. **76** (1912), 311.

<sup>2)</sup> LECOQ DE BOISBAUDRAN, Compt. rend. **3** (1890), 393; BETTENDORF, Lieb. Ann. **270** (1892), 378; BENEDICKS, Z. anorg. Chem. **22** (1900), 398; MÜLLER, Beiträge zur Kenntnis des Gadoliniums. Diss. Berlin (1915), 43; SCHUMACHER, Beiträge zur Kenntnis des Samariums. Diss. Berlin (1921), 79.

Eine dritte Methode, die Reihenfolge der Basizitäten zu ermitteln, beruht auf der Bestimmung des Hydrolysengrades geeigneter Salze. Je basischer die Verbindung ist, desto geringere Neigung zur Hydrolyse wird sie aufweisen. BRAUNER<sup>1)</sup> bestimmte in dieser Weise die relative Ordnung der Basizitäten. Einmal stellte er die Reaktionsgeschwindigkeit der Inversion durch die sich hydrolysierenden Lösungen der Erdsulfate fest. Das zweitemal wurde die Geschwindigkeit der Verseifung des Methylacetates in Abhängigkeit von der Hydrolyse der Sulfate gemessen. Beide Male erhielt BRAUNER die beiden Reihen:



BRAUNER betont, daß die Seltenen Erden hinsichtlich ihrer Basizität nicht eine ununterbrochene Reihe bilden, sondern zwei parallele Reihen. Einige Jahre später untersuchte E. BODLÄNDER<sup>2)</sup> die Hydrolyse der Erdchloride durch Bestimmung der Leitfähigkeit in stark verdünnter wäßriger Lösung und fand in Übereinstimmung mit der Basizitätsreihenfolge, wie sie sich aus der Fällbarkeit der Erdhydroxyde durch Basen ergibt, für Samariumchlorid, einen höheren Hydrolysengrad als für Gadoliniumchlorid. Nach VESTERBERG<sup>3)</sup> sind aber die Unterschiede im Hydrolysengrad der Chloride zu gering, um mit Hilfe der angewandten elektrometrischen Methode sichere Schlüsse zu ziehen. KATZ und JAMES<sup>4)</sup> bestimmten die bei der Reaktion:

$\text{Erde}_2(\text{SO}_4)_3 + 5\text{KJ} + \text{KJO}_3 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{Erde(OH)}_3 + 3\text{K}_2\text{SO}_4 + 3\text{J}_2$   
innerhalb einer bestimmten Zeit freiwerdende Menge Jod. Die Reaktion zwischen Jodid und Jodat erfolgt nur in saurer Lösung, und die abgeschiedene Jodmenge ist um so größer, je größer die Wasserstoffionenkonzentration, je stärker also die Hydrolyse ist. Hierbei wurde keine Überschneidung der Basizitäten von Samarium und Gadolinium gefunden, sondern die Hydrolysengrade nahmen mit wachsender Atomnummer durchweg zu. Dieselbe Reihenfolge fanden BRINTON und JAMES<sup>5)</sup> bei der Bestimmung der Hydrolysengrade der Carbonate. In beiden Fällen sind die Unterschiede der Hydrolysengrade zwischen Samarium und Gadolinium besonders klein im Verhältnis zum Unterschied bei anderen Seltenen Erden. Die abweichenden Ergebnisse

<sup>1)</sup> BRAUNER, Z. Elektrochem. **14** (1908), 525.

<sup>2)</sup> BODLÄNDER, Diss. Berlin 1915.

<sup>3)</sup> VESTERBERG, Z. anorg. u. allg. Chem. **99** (1917), 11.

<sup>4)</sup> KATZ u. JAMES, Journ. Am. Soc. **36** (1914), 783.

<sup>5)</sup> BRINTON u. JAMES, Journ. Am. Soc. **43** (1921), 1446.

der Hydrolysengrade der Chloride können unter diesen Umständen wohl nicht mehr als entscheidend<sup>1)</sup> betrachtet werden.

Zusammenfassend läßt sich also sagen, daß die verschiedenen Methoden zur Bestimmung der Reihenfolge der Basizität der Seltenen Erden zwar im allgemeinen übereinstimmende Ergebnisse liefern, daß jedoch hinsichtlich der Reihenfolge von Samarium und Gadolinium keine sichere Übereinstimmung besteht.

Die bei der Fällung mit Ammoniak beobachtete Reihenfolge ist zunächst eine solche der Löslichkeit der Hydroxyde. Die Löslichkeit ist aber, worauf G. v. HEVESY<sup>2)</sup> hinweist, eine so verwickelte Funktion der Bindungsstärke der Valenzelektronen, daß man sie im allgemeinen nicht zum Vergleich heranziehen kann. Tatsächlich zeigt die Löslichkeit der verschiedenen Salze der Seltenen Erden keine einfache Abhängigkeit von der Ordnungszahl. Häufig wird mit steigender Ordnungszahl zunächst ein Sinken, dann ein Anwachsen der Löslichkeit mit einem Minimum oder Maximum zwischen den Cerit- und Yttererden beobachtet. Anders liegen die Verhältnisse offenbar bei den Hydroxyden, wie die nahezu vollständige Übereinstimmung der Reihenfolge ihrer Löslichkeit mit der nach anderen Methoden ermittelten Reihenfolge der Basizitäten zeigt. Wahrscheinlich ist diese Parallelität zwischen der Löslichkeit der Hydroxyde und der Basizität darauf zurückzuführen, daß unter sonst gleichen Umständen eine Zunahme der Konzentration des ionisierten Anteils eine Erhöhung der Gesamtlöslichkeit mit sich bringen muß. Es ist anzunehmen, daß dieser Effekt etwa vorhandene störende Einflüsse, deren Betrag bei der großen Ähnlichkeit der Seltenen Erden untereinander nicht groß sein dürfte, überdeckt. Daher wurde es unternommen, an einem synthetischen Gemisch ungefähr gleicher Mengen von reinem Samarium und Gadolinium nachzuprüfen, ob bei der basischen Fällung wirklich Samarium vor Gadolinium abgeschieden wird.

Zu diesem Zwecke wurde das synthetische Gemisch von Samarium und Gadolinium durch Ammoniak in Fraktionsserien aufgearbeitet, und die röntgenspektroskopische Untersuchungsmethode auf die einzelnen Fraktionen einer Serie angewandt, wobei man erwarten durfte, daß sich aus der Intensitätsverschiebung entsprechender Linien ein sicherer Schluß auf die Atomkonzentrationen und damit auf die Reihenfolge der Abscheidung ziehen lassen würde.

<sup>1)</sup> Vgl. G. v. HEVESY, Z. anorg. u. allg. Chem. 147 (1925), 229, Fußnote.

<sup>2)</sup> G. v. HEVESY, Die Seltenen Erden vom Standpunkte des Atombaues. Verlag J. Springer, Berlin 1927, S. 16.

Hierzu mußte vorerst die Frage geklärt werden, welche quantitative Abhängigkeit zwischen der Intensität von Röntgenlinien und den Atomkonzentrationen im Gebiet der Seltenen Erden besteht. Obgleich die von v. HEVESY und seinen Mitarbeitern ausgebildete Methode des Zusatzes einer Testsubstanz sicher einen höheren Grad von Genauigkeit verbürgt, erschien es für die vorliegende Aufgabe ausreichend und auch schlechthin interessant, einmal die Zuverlässigkeit analytischer Schlüsse aus dem Vergleich korrespondierender Linien zu erproben. Deshalb wurden die  $L_{\alpha_1}$ -Linien der Röntgenspektra zahlreicher synthetischer Gemische von Ceriterden in verschiedenen bekannten Konzentrationsverhältnissen aufgenommen. Durch Photometrierung wurde ermittelt, in welcher Weise sich die Veränderung des Mischungsverhältnisses auf das Verhältnis der Linienintensität auswirkt. Wegen der Bedeutung, die die röntgenanalytische Methode allgemein für die Bestimmung Seltener Erden haben kann, wurden auch noch Standardmischungen aus anderen Elementpaaren untersucht.

#### Die röntgenspektroskopische Analysenmethode

**Ausgangsmaterial und Herstellung der Gemische.** Für unsere Untersuchungen standen uns Präparate der Seltenen Erden (La, Pr, Ce, Nd, Sm und Gd) zur Verfügung, die in Form von Nitrat, Ammoniumdoppelnitrat oder Oxyd vorlagen. Da für die röntgenographischen Untersuchungen glühbeständige Präparate erforderlich sind, mußten die Nitrat- und Doppelnitrat durch Fällen ihrer wäßrigen Lösung mit Ammonoxalat und Verglühen der schwer löslichen Oxalate in Oxyd übergeführt werden. Die Oxyde wurden mit der später beschriebenen Röntgenapparatur auf ihre Reinheit geprüft. Dabei zeigten die Präparate bis auf das des Gadoliniumoxyds einen sehr hohen Reinheitsgrad; denn obwohl die  $L_{\gamma_2}$ -Linien der untersuchten Elemente noch gut zu erkennen waren, traten keine  $L_{\alpha_1}$ -Linien anderer Seltener Erden auf. Nur das Gadoliniumoxyd zeigte zwei schwache Linien, die als Sm  $L_{\alpha_1}$  und Sm  $L_{\beta_1}$  identifiziert wurden. In Übereinstimmung mit diesem Resultat liegt das Atomgewicht des von uns verwendeten Präparates bei etwa 155,5<sup>1)</sup>; ist also niedriger als das des reinen Oxyds (157,3).

Die für die quantitativen Röntgenuntersuchungen benötigten völlig homogenen Oxydgemische von bekanntem Mischungsverhältnis

<sup>1)</sup> Nach Angabe der Auergesellschaft, die uns dieses Präparat liebenswürdigerweise zur Verfügung stellte.

der Komponenten wurden auf folgende Weise erhalten. Aus den Oxyden der Einzelerden wurden durch Auflösen in Salpetersäure, Eindampfen zur Trockne auf dem Wasserbade und Aufnehmen mit Wasser unter Hinzufügung von etwas Essigsäure etwa 4%ige Standardlösungen von bekanntem Erdgehalt hergestellt. Geeignete Mengen dieser Standardlösungen wurden in dem gewünschten Verhältnis gemischt, aus der Lösung wurden die Erden gemeinsam mit Ammonoxalat bei 60° gefällt und nach längerem Stehen filtriert und verglüht. Gemische reiner Oxyde, die durch sehr feines Pulvern im Achatmörser hergestellt worden waren, zeigten in den Röntgenaufnahmen keine Unterschiede gegenüber den durch gemeinsame Fällung erhaltenen. Jedenfalls lagen die Unterschiede alle innerhalb der durch die Photometrierung bedingten Fehlergrenze.

Das Gewicht der aus den gemischten Lösungen erhaltenen Oxyde war für Ce-Pr, Ce-Nd, Pr-Nd stets größer als das aus den angewendeten Mengen der einzelnen Erden errechnete Oxydgewicht, weil im Gemisch mit anderen Erden einige der Seltenen Erden beim Glühen an der Luft höher oxydiert werden als in reinem Zustande.<sup>1)</sup>

Die Berechnungen der Röntgenanalysen werden durch diese Peroxydation nicht beeinflußt, da hierfür das bekannte Mengenverhältnis der Atome der Seltenen Erden, nicht das Gewichtsverhältnis der Oxyde maßgebend ist.

Untersucht wurden mit Rücksicht auf die Schwierigkeiten in der Photometrierung nur Gemische zweier Erden, deren Erdgehalt zwischen 30 und 70% lag. Ferner wurden in Anbetracht der durch Absorptionsberechnungen möglicherweise eingehenden Fehler nur Gemische von Elementen benachbarter oder um zwei sich unterscheidender Ordnungszahl untersucht. Auch treten bei weiter auseinanderliegenden Elementen leicht Komplikationen durch Absorptionskanten der angewendeten Stoffe auf. La-Pr konnte nicht mit untersucht werden, weil die Spektrallinien von La  $L_{\beta_1}$  und Pr  $L_{\alpha_1}$  bei der durch den Spektrographen gegebenen Dispersion praktisch zusammenfielen (La  $L_{\beta_1}$  2,4533 Å; Pr  $L_{\alpha_1}$  2,4577 Å). Vorversuche zeigten, wie zu erwarten war, daß das Verhältnis der  $L_{\alpha_1}$ -Linien dem der  $L_{\beta_1}$ -Linien entspricht; infolgedessen wurden nur die  $L_{\alpha_1}$ -Linien aufgenommen, wodurch die Belichtungszeit wesentlich (meist etwa um die Hälfte) abgekürzt wurde.

<sup>1)</sup> Vgl. R. J. MEYER u. M. KOSS, Ber. 35 (1902), 3740; MARC, Ber. 35 (1902), 2370.

**Röntgenapparatur.** — Für die Aufnahmen wurde anfangs der von GÜNTHER und STRANSKI<sup>1)</sup> angegebene Vakumspektrograph verwandt. Da aber die praktische Handhabung des vakuumdichten Verschlusses der Kamera bei langdauerndem Gebrauch Schwierigkeiten machte und andererseits die Berechnung der Absorption auf dem Luftwege der Strahlung heute mit ausreichender Genauigkeit in dem fraglichen Wellenlängengebiet durchführbar ist, so wurde dieser Apparat aufgegeben, und statt seiner eine einfache Braggkamera mit 13 cm Radius verwandt. Bei Anwendung eines Kalkspatkristalls betrug die Dispersion hier 0,023 Å pro Millimeter. Bei den Meßaufnahmen wurde der Kristall so weit geschwenkt, daß jeweils alle zu photometrierenden Linien an den Grenzstellungen aus dem Reflexionsbereich eben herauskamen. Dadurch, daß zu weites Schwenken des Kristalls vermieden wurde, wurden die Belichtungszeiten bis auf  $\frac{1}{2}$  Stunde heruntergedrückt. Als Strahlungsquelle diente eine Haddingröhre<sup>2)</sup> mit Aluminiumantikathode, die mit 15 bis 17 mA und 35—40 kV betrieben wurde. Der Bleispalt des Spektrographen befand sich in 20 mm Abstand vom Brennfleck. Das Röhrenfenster bestand aus Aluminium von 0,02 mm Dicke.

Für die Aufnahmen wurde Lauefilm (I. G. Farben, Agfa) verwandt. Entwickelt wurde mit Agfaröntgenentwickler 6 Minuten bei 17°. Sämtliche Filme außer den Nummern 43—47 stammten aus der gleichen Packung.

Bei dieser Anordnung mußte zur Korrektur der von dem photographischen Film gemessenen Intensitäten folgender Energieverlust im Strahlengang berücksichtigt werden: die Absorption im Aluminiumfenster, in der durchstrahlten Luftsicht und in dem dem Film aufliegenden Papierstreifen. Hierbei ist der Energieverlust durch den langen Luftweg der bedeutungsvollste.

**Photometer.** Die Filme wurden mit dem großen Registriephotometer des Einsteinobservatoriums in Potsdam (Spezialkonstruktion der Askania-Werke, Berlin-Friedenau, Typ „Koch-Freundlich“)<sup>3)</sup> mikrophotometriert. In einigen Fällen wurde vom Photographieren der Photometerkurven abgesehen und statt dessen der Stand des Elektrometerfadens durch Skalenablesung bestimmt. Das Photo-

<sup>1)</sup> GÜNTHER u. STRANSKI, Z. phys. Chem. **118** (1925), 262—270.

<sup>2)</sup> Vgl. MARK, Verwendung der Röntgenstrahlen in Chemie und Technik. Verlag J. A. Barth (1926), 81—86.

<sup>3)</sup> Vgl. FREUNDLICH, Das Turmteleskop der Einsteinstiftung. Verlag J. Springer (1927), 33—43.

meter war geeicht für einen Schwärzungsbereich von 0,06 bis 1,28 mit Hilfe von Schwärzungskeilen, die uns von Agfa, I. G. Farben freundlicherweise zur Verfügung gestellt worden waren. Die Schleierschwärzung wurde von der Linienschwärzung abgezogen. Die wirklich photometrierten Schwärzungen lagen fast immer zwischen 0,05 und 0,3, nur wenige erreichten Werte bis zu 0,5.

**Röntgenanalyse der Standardgemische.** Um aus den gemessenen Filmschwärzungen Schlüsse auf die primären Intensitäten der Strahlung zu ziehen, mußten die Energieverluste im Strahlungswege in Rechnung gestellt werden. Die Empfindlichkeit des Filmes gegen Röntgenstrahlen ist in dem fraglichen Gebiet, das abseits von jeder Absorptionskante des Silberbromids liegt, als dem Absorptionsvermögen des Filmes proportional zu betrachten.<sup>1)</sup> Das Reflexionsvermögen des Kalkspatkristalls ist innerhalb des zu vermessenden Wellenlängenbereiches von der Wellenlänge praktisch unabhängig. Die kleinen Abweichungen hiervon fallen innerhalb der bei den vorliegenden Betrachtungen erreichbaren Genauigkeitsgrenzen (vgl. GLOCKER und MEYER<sup>2)</sup>). Die  $\mu$ -Werte für Luft, Papier und Silberbromid wurden nach den Berechnungen von MEYER<sup>3)</sup> und JÖNSSON<sup>4)</sup> graphisch interpoliert. Die relativ größte Unsicherheit besteht bei der Berechnung des Absorptionsvermögens des Papiers. Aber wegen der absoluten Kleinheit gerade dieser Korrektur ist diese Unsicherheit völlig bedeutungslos. Die Messungsergebnisse sind in den zwei Tabellen am Ende dieses Abschnittes zusammengestellt. In der Tabelle 1 sind in den beiden ersten Spalten die Atomkonzentrationen mit den unmittelbaren Schwärzungsverhältnissen verglichen. In den folgenden Spalten sind die Schwärzungsverhältnisse der Reihe nach mit den Faktoren ( $F$ ) korrigiert, die sich aus den Energieverlusten durch die Absorption in Aluminium, Luft und Papier berechnen lassen. Die letzte Spalte enthält die Korrektur für die Wellenlängenabhängigkeit der Röntgenempfindlichkeit des Filmes. Die Zahlen der letzten Spalte ergeben beim Vergleich mit den Zahlen der ersten die Unterschiede im Gange der Intensitätsverhältnisse gegenüber dem Gange der Atomkonzentrationsverhältnisse. Im letzten Absatz der Tabelle 1 sind die später zu diskutierenden Aufnahmen der gefällten Samarium-Gadoliniumfraktionen zusammengestellt.

<sup>1)</sup> BERTHOLD u. GLOCKER, Z. Physik **31** (1925), 265.

<sup>2)</sup> GLOCKER u. MEYER, Z. Physik **6** (1928).

<sup>3)</sup> H. T. MEYER, Wissenschaftliche Veröffentlichungen aus dem Siemenskonzern. 7. Bd., 2. Heft.

<sup>4)</sup> JÖNSSON, Diss. Uppsala 1928.

In der Tabelle 2 sind die Konzentrationsverhältnisse, die man aus den vollständig auf Intensitäten korrigierten Schwärzungsverhältnissen errechnen würde, noch einmal unmittelbar mit den eingewogenen Konzentrationen in den Standardgemischen verglichen. Diese Tabelle zeigt das Ergebnis einer Röntgenanalyse auf Grund der Annahme, daß hier im Gebiet der Seltenen Erden die anderswo oft nicht vorhandene Proportionalität der Intensität korrespondierender Linien und der Atomkonzentration bestehe, im Vergleich mit der wirklichen Zusammensetzung des synthetisch hergestellten Gemisches.

Tabelle 1

Atomkonzentrationsverhältnis und Schwärzungsverhältnis  
Praseodym zu Neodym

Nr.	Angewandt Pr Nd	Gefunden S $\frac{\text{Pr} (2,46 \text{ \AA})}{\text{Nd} (2,37 \text{ \AA})}$	Absorptionsberechnung für			
			Al $F = 1,113$	Luft $F = 1,145$	Papier $F = 1,011$	Film $F = 0,964$
1	0,257	0,203	0,227	0,260	0,263	0,254
2	0,257	0,180	0,199	0,228	0,231	0,222
3	0,440	0,342	0,381	0,437	0,442	0,426
4	0,440	0,314	0,350	0,401	0,406	0,392
5	0,440	0,357	0,398	0,456	0,461	0,445
6	0,440	0,362	0,404	0,462	0,467	0,450
7	0,685	0,566	0,620	0,710	0,718	0,692
8	0,685	0,521	0,581	0,665	0,673	0,649
9	1,027	0,850	0,947	1,083	1,097	1,057
10	1,027	0,812	0,905	1,036	1,048	1,009
11	1,027	0,805	0,896	1,025	1,037	0,998
12	1,539	1,281	1,428	1,635	1,654	1,593
13	1,539	1,281	1,428	1,635	1,654	1,593
14	2,399	1,932	2,132	2,465	2,496	2,400
15	2,399	1,971	2,195	2,516	2,545	2,450
16	2,399	2,033	2,265	2,600	2,633	2,533
17	2,399	1,786	1,989	2,278	2,304	2,222
18	4,120	4,450	4,952	5,670	5,740	5,530

## Lanthan zu Cer

Nr.	Angewandt La Ce	Gefunden S $\frac{\text{La} (2,66 \text{ \AA})}{\text{Ce} (2,56 \text{ \AA})}$	Absorptionsberechnung für			
			Al $F = 1,153$	Luft $F = 1,176$	Papier $F = 1,017$	Film $F = 0,975$
19	0,544	0,343	0,396	0,466	0,474	0,462
20	0,700	0,441	0,509	0,598	0,609	0,594
21	0,893	0,510	0,589	0,692	0,704	0,686
22	1,136	0,590	0,681	0,801	0,815	0,795
23	1,448	0,808	0,933	1,098	1,117	1,089
24	1,873	0,971	1,121	1,320	1,343	1,310

Tabelle 1 (Fortsetzung)  
Cer zu Praseodym

Nr.	Angewandt Ce Pr	Gefunden Ce (2,56 Å) S Pr (2,46 Å)	Absorptionsberechnung für			
			Al $F = 1,127$	Luft $F = 1,168$	Papier $F = 1,013$	Film $F = 0,971$
25	0,694	0,633	0,714	0,833	0,845	0,821
26	0,885	0,857	0,965	1,127	1,142	1,098
27	1,128	0,852	0,960	1,121	1,138	1,106
28	1,441	1,287	1,450	1,694	1,720	1,671
29	1,867	1,420	1,600	1,869	1,895	1,840

Cer zu Neodym

Nr.	Angewandt Ce Nd	Gefunden Ce (2,56 Å) S Nd (2,37 Å)	Absorptionsberechnung für			
			Al $F = 1,256$	Luft $F = 1,336$	Papier $F = 1,030$	Film $F = 0,936$
30	0,603	0,508	0,638	0,853	0,878	0,822
31	0,709	0,596	0,747	0,998	1,028	0,964
32	0,806	0,613	0,770	1,029	1,060	0,993
33	1,020	0,658	0,826	1,102	1,136	1,062
34	1,199	0,801	1,003	1,340	1,381	1,292
35	1,408	0,857	1,073	1,434	1,478	1,383
36	1,662	0,975	1,222	1,633	1,683	1,578

Neodym zu Samarium

Nr.	Angewandt Nd Sm	Gefunden Nd (2,37 Å) S Sm (2,20 Å)	Absorptionsberechnung für			
			Al $F = 1,205$	Luft $F = 1,228$	Papier $F = 1,023$	Film $F = 0,919$
37	0,610	0,361	0,435	0,533	0,546	0,502
38	0,763	0,452	0,544	0,667	0,683	0,628
39	0,961	0,527	0,634	0,778	0,797	0,733
40	1,282	0,663	0,800	0,982	1,007	0,927
41	1,598	0,874	1,053	1,292	1,324	1,218
42	1,814	1,050	1,266	1,552	1,591	1,462

Samarium zu Gadolinium

Nr.	Angewandt Sm Gd	Gefunden Sm (2,20 Å) S Gd (2,04 Å)	Absorptionsberechnung für			
			Al $F = 1,156$	Luft $F = 1,181$	Papier $F = 1,016$	Film $F = 0,901$
43	0,546	0,406	0,469	0,554	0,563	0,507
44	0,685	0,605	0,700	0,827	0,840	0,757
45	0,820	0,638	0,738	0,872	0,886	0,798
46	1,710	1,285	1,485	1,755	1,783	1,607
47	2,732	2,330	2,695	3,184	3,230	2,910

Fraktion

fraktioniert gefällt

48	$F_0$ Ausgangs- material	1,020	1,179	1,392	1,414	1,275
-49	$F_6$ 1	0,941	1,090	1,288	1,308	1,179
50	$F_6$ 3	1,040	1,200	1,418	1,440	1,298
+51	$F_6$ 5	1,240	1,432	1,692	1,720	1,550
-52	$F_{12}$ 1	0,636	0,735	0,868	0,882	0,795
53	$F_{12}$ 3	0,826	0,954	1,127	1,146	1,033
54	$F_{12}$ 5	0,935	1,079	1,275	1,295	1,167
55	$F_{12}$ 7	1,120	1,129	1,532	1,557	1,403
56	$F_{12}$ 9	1,350	1,560	1,842	1,871	1,687
+57	$F_{12}$ 11	1,450	1,676	1,980	2,012	1,812

Tabelle 2  
Eingewogene und berechnete Konzentrationen

Nr.	Angewandt	Gefunden	Nr.	Angewandt	Gefunden			
Praseodym (2,46 Å) zu Neodym (2,37 Å)								
	Pr Nd	Pr Nd		Ce Pr	Ce Pr			
1	20,5: 79,5	20,2: 79,8	25	41,0: 59,0	45,1: 54,9			
2	20,5: 79,5	18,2: 81,8	26	47,0: 53,0	52,3: 47,7			
3	30,6: 69,4	29,9: 70,1	27	53,0: 47,0	52,5: 47,5			
4	30,6: 69,4	28,2: 71,8	28	59,0: 41,0	62,6: 37,4			
5	30,6: 69,4	30,8: 69,2	29	65,1: 34,9	64,8: 35,2			
6	30,6: 69,4	31,0: 69,0	Cer (2,56 Å) zu Praseodym (2,46 Å)					
7	40,7: 59,3	40,9: 59,1	30	Ce Nd	Ce Nd			
8	40,7: 59,3	39,0: 61,0	31	37,6: 62,4	45,1: 54,9			
9	50,6: 49,4	51,4: 48,6	32	41,5: 58,5	49,1: 50,9			
10	50,6: 49,4	50,3: 49,7	33	44,6: 55,4	49,8: 50,2			
11	50,6: 49,4	50,0: 50,0	34	50,5: 49,5	51,5: 48,5			
12	60,6: 39,4	61,5: 38,5	35	54,5: 45,5	56,4: 43,6			
13	60,6: 39,4	61,5: 38,5	36	58,5: 41,5	58,1: 41,9			
14	70,6: 29,4	70,6: 29,4	37	62,5: 37,5	61,2: 38,8			
15	70,6: 29,4	71,0: 29,0	Neodym (2,37 Å) zu Samarium (2,20 Å)					
16	70,6: 29,4	71,7: 28,3		Nd Sm	Nd Sm			
17	70,6: 29,4	68,9: 31,1	38	37,9: 62,1	33,4: 66,6			
18	80,5: 19,5	84,1: 15,9	39	43,3: 56,7	38,6: 61,4			
Lanthan (2,66 Å) zu Cer (2,56 Å)			40	49,0: 51,0	42,3: 57,7			
	La Ce	La Ce	41	56,2: 43,8	48,1: 51,9			
19	35,2: 64,8	31,6: 68,4	42	61,5: 38,5	54,9: 45,1			
20	41,2: 58,8	37,3: 62,7	Samarium (2,20 Å) zu Gadolinium (2,04 Å)					
21	47,2: 52,8	40,7: 59,3		Sm Gd	Sm Gd			
22	53,2: 46,8	44,3: 55,7	43	35,3: 64,7	33,6: 66,4			
23	59,2: 40,8	52,2: 47,8	44	40,6: 59,4	43,1: 56,9			
24	65,2: 34,8	56,7: 43,3	45	45,0: 55,0	44,4: 55,6			
			46	63,1: 36,9	61,6: 38,4			
			47	73,5: 26,5	74,4: 25,6			

Aus der Tabelle 2 geht hervor, daß im Falle des Systems Pr-Nd die quantitative Röntgenanalyse unter der einfachen Voraussetzung der Proportionalität zwischen Atomkonzentration und Linienintensität mit beträchtlicher Genauigkeit durchführbar ist. Zur Sicherstellung dieses Befundes wurden gerade hier die Atomkonzentrationen besonders weitgehend variiert. Bei der außerordentlichen Ähnlichkeit dieser beiden Elemente ist dieser Befund gut zu verstehen. Typisch anders verhalten sich die Gemische, die Cer enthalten (La-Ce, Ce-Pr, Ce-Nd). Hier tritt übereinstimmend eine relative Verstärkung der Cerstrahlung und demgemäß eine systematische Überschätzung des Cergehaltes auf. Der Fehler wird im Sinne der Prozentangaben der chemischen Analyse um so kleiner,

je größer der Cergehalt ist, entsprechend dem Umstande, daß ein fast 100%iges Präparat selbstverständlich nicht höher als fast 100%ig analysiert werden kann. Da das Cer in seinem chemischen Verhalten, insbesondere in der Fähigkeit, ein beständiges Dioxyd zu bilden, sich von den anderen untersuchten Erdmetallen verhältnismäßig weitgehend unterscheidet, ist dieser Befund im Einklang mit der Deutung für die Abweichungen vom Proportionalitätsgesetz, die GLOCKER und SCHREIBER<sup>1)</sup> gegeben haben, und insbesondere in bester Übereinstimmung mit der schon von v. HEVESY und COSTER<sup>2)</sup> beobachteten und von NISHINA<sup>3)</sup> genau untersuchten Tatsache, daß beim Vergleich von Tantal mit Hafnium das Oxyd des dreiwertigen Tantals ganz andere Intensitätsverhältnisse ergibt als das Oxyd des vierwertigen Tantals. Bei der überragenden Beständigkeit des CeO<sub>2</sub> und der Unbeständigkeit des Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> erscheint es unmöglich, die Cerstrahlung des dreiwertigen Cers in der Röntgenröhre zu erhalten. Zwischen den ausgezeichnet stimmenden Analysen von Nd-Pr-Gemischen und den systematischen Unstimmigkeiten in den Analysen der cerhaltigen Gemische stehen die samariumhaltigen Analysengemische. Auch hier ist eine gewisse systematische Unstimmigkeit in dem Sinne vorhanden, daß im Gemisch mit Neodym das Samarium verstärkt erscheint. Im Gemisch mit Gadolinium aber wird das Samarium einigermaßen richtig bestimmt. Die untersuchten Gemische Nd-Sm und Sm-Gd sind von den cerfreien Gemischen die einzigen, bei denen die Ordnungszahlen der Komponenten um zwei auseinanderliegen. Da das angewendete Gadolinium nicht völlig frei von Samarium war, so muß die nicht unbefriedigende Übereinstimmung der Gadoliniumbestimmung mit der Einwaage als eine kleine Überschätzung des Gadoliniumgehaltes betrachtet werden. Da das Samarium sich in der Fähigkeit, verschiedene Oxydationsstufen zu bilden, vom Neodym und Gadolinium bemerkenswert unterscheidet, so ist die in den Samariumlinien beobachtete Intensitätsverschiebung verständlich.

Die Beobachtungen an den Standardgemischen lassen es sehr wohl möglich erscheinen, die Konzentrationsverschiebungen bei Fraktioniergängen für gewisse Elementpaare in der angegebenen Weise quantitativ aus Röntgenbeobachtungen zu berechnen. Für das

<sup>1)</sup> GLOCKER u. SCHREIBER, Ann. Phys. **85** (1928), 1089.

<sup>2)</sup> v. HEVESY u. COSTER, Naturw. **11** (1923), 133.

<sup>3)</sup> COSTER u. NISHINA, Chem. News **130** (1925), 149.

System Sm-Gd wurde eine solche Fraktionierung und Berechnung durchgeführt. Wenn auch die Genauigkeit der Röntgenbestimmung hier nicht so groß ist, wie dies offenbar im System Nd-Pr der Fall ist, so dürfte sie doch noch größer sein, als bei den meisten sonst hier anwendbaren Methoden. Vor jeder anderen Methode hat diese aber den großen Vorteil, daß sie ohne großen Zeitaufwand serienweise durchgeführt werden kann, und so dürfte sie wohl zur näheren Verfolgung von Fraktioniergängen weitaus die leistungsfähigste sein.

#### **Das Basizitätsverhältnis von Samarium und Gadolinium**

**Ausgangsmaterial.** Da bei der fraktionierten Fällung nur ein geringer Effekt zu erwarten war, und die Fehlergrenze der Photometrierungen bei geringen Schwärzungsunterschieden der zu vergleichenden Linien am kleinsten ist, so wurde von einem synthetischen Samarium-Gadoliniumgemisch ausgegangen, das visuell etwa gleich starke  $L_{a_1}$ -Linien der beiden Elemente zeigte. Die Herstellung des Präparates geschah nach dem vorn angegebenen Verfahren. Das mit dem Photometer bestimmte Schwärzungsverhältnis  $\text{Sm } L_{a_1} : \text{Gd } L_{a_1}$  betrug 1,020. Hieraus ergibt sich nach Berücksichtigung der verschiedenen Absorptionen im Aluminiumfenster, in der Luft, im Papier und im Film für das Verhältnis der Strahlungsintensitäten der Wert 1,275. Das in Molprozent ausgedrückte Mengenverhältnis Sm : Gd berechnet sich daraus zu 56,1 : 43,9. Unter Berücksichtigung des Umstandes, daß unser Gadoliniumoxyd einige Prozent Samariumoxyd enthielt, stimmt dieser Wert mit dem durch Einwaage bestimmten, für den Samariumgehalt nicht korrigierten Wert 53,6 : 46,4 genügend überein.

**Ausführung der Fällung.** Die Apparatur zur fraktionierten Fällung bestand aus zwei Teilen, dem Ammoniakentwickler und dem Fällungsgefäß. Das Ammoniak wurde in einem mit Destillieraufsatzen versehenen Hartglaskolben, der vor Beginn des Versuches zu drei Viertel mit konzentrierter Kalilauge und einer berechneten Menge Ammonchloridlösung gefüllt worden war, durch allmähliche Temperatursteigerung langsam entwickelt. Zum quantitativen Übertreiben des Ammoniaks wurde die Flüssigkeit bis zur Hälfte eingedampft. In dem mit doppelt durchbohrten Stopfen verschlossenen Fällungsgefäß befand sich die verdünnte Lösung der neutralen Erdchloride. In diese tauchte das unten stark erweiterte Zuleitungsrohr für das

Ammoniak ein. Um ein Zurücksteigen der Erdchloridlösung in die Kalilauge zu verhindern, war dieses Zuleitungsrohr oben zu einem Kugelrohr erweitert, das mit dem Destillationsaufsatz des Ammoniakentwicklers verbunden war. Da die Erdchloridlösung während der ganzen Fällung im Sieden gehalten wurde, mußte durch die zweite Bohrung ein Liebigkühler aufgesetzt werden. Ein Unterdruck unterhalb des geschlossenen Teiles der Apparatur konnte durch einen Hahn, der mit der Außenatmosphäre in Verbindung stand, aufgehoben werden.

Aus 2,677 g des Ausgangsgemisches wurden zunächst durch fraktionierte Fällung drei Fraktionen gewonnen. Dann wurde nach dem üblichen Schema fraktioniert: Der gelöst gebliebene Teil einer mit Ammoniak behandelten Fraktion wurde mit dem gefällten Teil der folgenden Fraktion vereinigt. In jeder zweiten Serie wurde die Größe der Fraktionen durch Fällen als Oxalat, Verglühen und Wägen des Oxydes bestimmt. Meist stimmten die gefundenen Mengen mit den berechneten bis auf etwa 5% überein. Einige benachbarte Fraktionen wurden vereinigt, weil ihre Menge zu klein wurde. Auf diese Weise wurden in der sechsten Serie fünf und in der zwölften Serie elf Fraktionen erhalten. Zur Kontrollierung des Ganges der Fraktionierung wurden in diesen beiden Reihen von jeder zweiten Fraktion Röntgenaufnahmen gemacht: in der sechsten Serie also von der 1., 3. und 5., in der zwölften Serie von der 1., 3., 5., 7., 9. und 2. Fraktion. Die Oxydmengen der nach zunehmender Basizität geordneten Fraktionen der letzten Serie betrugen: 0,14, 0,17, 0,22, 0,27, 0,17, 0,28, 0,15, 0,12, 0,16, 0,11. Die Differenz zwischen dem Ausgangsmaterial und den Endprodukten erklärt sich größtenteils aus dem Verbrauch für die Röntgenaufnahmen der sechsten Serie.

Ergebnis der Fällungsversuche. In der Tabelle 3 gibt die erste Spalte die laufende Nummer der Aufnahme, die zweite die Stellung des untersuchten Präparates im Fraktionierungsschema an, wobei die Basizität der Fraktionen innerhalb der Serie mit steigender Kennziffer steigt. Die dritte Spalte enthält das im Elektrophotometer gemessene Schwärzungsverhältnis  $\text{Sm } L_{a_1} : \text{Gd } L_{a_1}$ . Die nächste Spalte gibt das unter Berücksichtigung der Absorption im Strahlengang berechnete Verhältnis der Strahlungsintensitäten wieder. In der letzten Spalte steht das hieraus errechnete Verhältnis der Mengen von Sm : Gd in Atomprozenten.

Tabelle 3  
Röntgenaufnahmen der Fraktionen

Nr.	Fraktion		$\frac{Sm}{Gd} (2,20 \text{ \AA})$	Intensitätsverhältnis	$\frac{Sm}{Gd}$ berechnet
48	$F_0$	Ausgangsmaterial	1,020	1,275	56,1 : 43,9
49	- $F_6$	1	0,941	1,179	54,1 : 45,9
50	$F_6$	3	1,040	1,298	56,5 : 43,5
51	+ $F_6$	5	1,240	1,550	60,8 : 39,2
52	- $F_{12}$	1	0,636	0,795	44,3 : 55,7
53	$F_{12}$	3	0,826	1,033	50,8 : 49,2
54	$F_{12}$	5	0,935	1,167	53,9 : 46,1
55	$F_{12}$	7	1,120	1,403	58,4 : 41,6
56	$F_{12}$	9	1,350	1,687	62,8 : 37,2
57	+ $F_{12}$	11	1,450	1,812	64,5 : 35,4

Im Anschluß an diese Tabelle seien noch die Ergebnisse einer früher angestellten orientierenden Untersuchung mitgeteilt, die mit den Ergebnissen der Tabelle 3 übereinstimmen und darüber hinaus deutlich erkennen lassen, daß der Basizitätssprung vom Samarium zum Gadolinium im Vergleich zu den Basizitätsunterschieden zwischen Neodym und Samarium abnorm klein ist. Als Ausgangsmaterial wurde hierbei ein Gemisch verschiedener Erden von unbekanntem Mengenverhältnis benutzt. Die Röntgenaufnahmen wurden mit einem Vakuumspektrograph gemacht, die Schwärzungen im Mikrophotometer gemessen.

Tabelle 4

Nr.	$Sm L_{\alpha_1} (2,20 \text{ \AA})$	$Sm L_{\alpha_1} (2,20 \text{ \AA})$	$Sm L_{\alpha_1} (2,20 \text{ \AA})$	$Gd L_{\alpha_1} (2,04 \text{ \AA})$
	$Sm L_{\beta_1} (1,99 \text{ \AA})$	$Gd L_{\alpha_1} (2,04 \text{ \AA})$	$Nd L_{\beta_1} (2,16 \text{ \AA})$	$Sm L_{\beta_1} (1,99 \text{ \AA})$
	$F = 1,10$	$F = 1,09$	$F = 1,005$	$F = 1,005$
- K 11	1,23	0,88	2,72	1,38
K 12	1,21	0,95	1,50	1,26
K 13	1,21	1,00	1,40	1,21
K 14	1,23	1,03	1,17	1,19
K 14 a	1,22	1,03	1,16	1,17
K 15	1,24	1,11	—	1,11
+ K 18	1,22	1,09	1,00	1,11

In der ersten Spalte der Tabelle 4 ist die laufende Nummer der Präparate in der gleichen Reihenfolge wie oben angegeben, nämlich so, daß mit steigender Kennziffer die Basizität steigt. In der zweiten Spalte steht das aus den Schwärzungen berechnete Intensitätsverhältnis  $Sm L_{\alpha_1}$  zu  $Sm L_{\beta_1}$ , das mit dem in der Literatur angegebenen um 1,25 schwankenden Wert gut übereinstimmt und somit

ein Maß für die Genauigkeit der Aufnahmen und Photometrierungen liefert. Dann folgt das Intensitätsverhältnis der  $L_{\alpha_1}$ -Strahlung von Samarium zu Gadolinium. Hier ist schon die Anreicherung des Samariums in den stärker basischen Fraktionen erkennbar. Deutlicher ist dieser Effekt in der letzten Spalte, die das Intensitätsverhältnis von  $Gd\ L_{\alpha_1}$  (2,042 Å) zu  $Sm\ L_{\beta_1}$  (1,99 Å) zeigt; denn hier ist die Fehlergrenze wegen der kleinen Wellenlängendifferenz besonders klein. Auch bei dem Intensitätsverhältnis  $Sm\ L_{\alpha_1}$  (2,195 Å) zu  $Nd\ L_{\beta_1}$  (2,162 Å), das in der vierten Spalte steht, ist die Fehlergrenze wegen der kleinen Wellenlängendifferenz sehr klein. Die Zahlen dieser Spalte lassen erkennen, daß das Neodym sich bei der fraktionierten Fällung mit Ammoniak viel schneller in den basischen Fraktionen anreichert als das Samarium. Um das Ergebnis noch anschaulicher zu machen, sind in der folgenden Tabelle 5 die Intensitätsverhältnisse  $\frac{Sm\ L_{\alpha_1}}{Nd\ L_{\beta_1}}$  und  $\frac{Gd\ L_{\alpha_1}}{Sm\ L_{\beta_1}}$  auf  $\frac{Nd\ L_{\alpha_1}}{Sm\ L_{\alpha_1}}$  und  $\frac{Sm\ L_{\alpha_1}}{Gd\ L_{\alpha_1}}$  umgerechnet worden, wobei für das Intensitätsverhältnis der  $L_{\alpha_1}$ -Linien zu den  $L_{\beta_1}$ -Linien der Wert 1,22 eingesetzt wurde. Dies ist der Durchschnittswert aus den acht Messungen  $Sm\ L_{\alpha_1}$  zu  $Sm\ L_{\beta_1}$ . Die dritte und vierte Spalte zeigt dann das sich hieraus errechnende Mengenverhältnis in Atomprozenten.

Tabelle 5

Nr.	$\frac{Nd\ L_{\alpha_1}}{Sm\ L_{\alpha_1}}$	$\frac{Sm\ L_{\alpha_1}}{Gd\ L_{\alpha_1}}$	Nd : Sm	Sm : Gd
- K 11	0,450	0,885	31,0 : 69,0	46,9 : 53,1
K 12	0,813	0,967	44,8 : 55,2	49,2 : 51,8
K 13	0,870	1,008	46,5 : 53,5	50,2 : 49,8
K 14	1,040	1,025	51,0 : 49,0	50,6 : 49,4
K 14a	1,051	1,051	51,3 : 48,7	51,3 : 48,7
K 15	—	1,100	—	52,4 : 47,6
+ K 18	1,220	1,100	55,0 : 45,0	52,4 : 47,6

Die Zahlenwerte der Tabellen 3, 4 und 5 zeigen mit aller Deutlichkeit, daß sich das Gadolinium in den schwach basischen Niederschlägen, das Samarium dagegen in den stark basischen Laugen angereichert hat. Die Konzentrationsverschiebung ist trotz der verhältnismäßig geringen Anzahl der Serien ziemlich weitgehend.

Diese Ergebnisse stehen also im Gegensatz zu den Angaben der früheren Autoren, die sich mit der basischen Trennung von Samarium und Gadolinium beschäftigt haben. Die Beobachtung dieser Autoren beziehen sich aber im Gegensatz zu den hier angestellten auf Ge-

mische, die neben viel Gadoliniumoxyd nur wenig Samariumoxyd und häufig andere Beimengungen enthielten. Es scheint immerhin möglich, daß bei diesen extremen Konzentrationsverhältnissen und der Anwesenheit anderer Beimengungen Abweichungen von der normalen Reihenfolge der Fällbarkeit der Hydroxyde auftreten. Möglich ist jedoch auch, daß die Empfindlichkeit der früher angewendeten Methoden zur Bestimmung des Konzentrationsverhältnisses von Samarium und Gadolinium nicht hinreiche, um die Konzentrationsverschiebung mit Sicherheit festzulegen. Die Atomgewichte von Samarium und Gadolinium liegen so dicht beieinander, daß durch Bestimmung des mittleren Atomgewichtes nur bei sehr weitgehender, durch basische Fällung schwer erreichbarer Konzentrationsverschiebung ein deutliches Resultat zu erwarten ist. Zudem ist diese Methode sehr empfindlich gegen Beimengungen von Yttrium, das in Samarium-Gadoliniumgemischen häufig enthalten ist. Auch die Beobachtungen der Absorptionsspektren ist in diesem Falle ein wenig geeignetes Mittel, da Gadolinium keine sichtbaren Absorptionsbanden zeigt, und da auch die Absorptionsbanden des Samariums, wenigstens im Vergleich zu denen des Neodyms oder Praseodyms, wenig intensiv und wenig scharf sind. Bei der hier angewendeten Methode der quantitativen Röntgenspektralanalyse dagegen übersteigt der erreichte Trennungseffekt die Fehlergrenze der Analysenmethode so weit, daß das Basizitätsverhältnis vollkommen eindeutig festgelegt werden konnte.

Es ergibt sich somit, daß bei allen bekannten Methoden zur Bestimmung des Basizitätsverhältnisses sich das Samarium als stärker basisch erweist als das Gadolinium, daß jedoch diese beiden Elemente in ihrer Basizität einander näherstehen als andere Seltene Erden mit dem gleichen Abstand der Ordnungszahlen. Die bei vielen anderen Eigenschaften der Verbindungen der Seltenen Erden beobachtete Unregelmäßigkeit beim Übergang von den Cerit- zu den Yttererden ist demnach auch hier vorhanden, nur reicht sie nicht aus, um eine Umkehr des normalen Basizitätsverhältnisses zu bewirken.

#### Zusammenfassung

Im Gebiete der Seltenen Erden (von der Ordnungszahl 57—64) sind quantitative röntgenanalytische Bestimmungen durch Vergleichung der wahren Intensität der  $L_{\alpha_1}$ -Linien gelegentlich mit großer Genauigkeit, in vielen Fällen aber ohne große Fehler ausführbar, wenn die Atomkonzentrationen den Linienintensitäten pro-

portional gesetzt werden. Die wahren Linienintensitäten müssen aus den beobachteten photographischen Schwärzungen berechnet werden. Besonders genau analysierbar sind Gemische von Praseodym und Neodym, während besonders ungünstig die Analysenergebnisse bei erhaltigen Gemischen ausfallen.

Bei der quantitativen Röntgenanalyse von mit Ammoniak hergestellten Fraktionierungsreihen von Samarium und Gadolinium ergab sich die Basizität von Samarium und Gadolinium zwar als wenig verschieden, aber doch beim Samarium größer als beim Gadolinium. Es besteht also hier nicht die gelegentlich behauptete Umkehrung in der Reihenfolge der Basizitäten.

Herrn Professor Dr. R. J. MEYER sind wir für sein stets hilfsbereites Interesse an unserer Arbeit zu großem Dank verpflichtet.

Dem Einsteinobservatorium in Potsdam, insbesondere Herrn Dr. v. KLÜBER, danken wir für die Erlaubnis zur Benutzung des Registrierphotometers.

Der Auergesellschaft danken wir für die Überlassung von Präparaten der Seltenen Erden und der I. G. Farben (Agfa), insbesondere Herrn Professor Dr. EGGERT-WOLFFEN, für die leihweise Überlassung von geeichten Schwärzungskeilen, von Lauefilm und von photographischen Platten.

**Berlin, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.**

Bei der Redaktion eingegangen am 6. August 1931.

## Das reziproke Salzpaar $MgCl_2$ , $Na_2(NO_3)_2$ , $H_2O$ . II.

Von A. SIEVERTS und ERNST LUDWIG MÜLLER

Mit 10 Figuren im Text.

In der vor kurzem veröffentlichten ersten Arbeit<sup>1)</sup> über das reziproke Salzpaar  $MgCl_2$ ,  $Na_2(NO_3)_2$ ,  $H_2O$  waren die Isothermen für  $15^\circ$ ,  $25^\circ$  und  $50^\circ$  wiedergegeben worden. In dem hier vorgelegten Teil werden die Isothermen für  $75^\circ$  und  $110^\circ$  mitgeteilt. Die Versuche sind mit Mitteln des Deutschen Komitees für Chilesalpeter im Chemischen Institut der Universität Jena ausgeführt worden.

Hinsichtlich der einschlägigen Literatur und der analytischen Verfahren kann auf die erste Abhandlung verwiesen werden. Dagegen soll auf die für die höheren Temperaturen abgeänderte Versuchsanordnung und auf die Herstellung der nicht ohne weiteres zugänglichen wasserarmen Hydrate des  $MgCl_2$  und des  $Mg(NO_3)_2$  im folgenden kurz eingegangen werden.

### Der Apparat

Der elektrisch geheizte und regulierte Thermostat war ein mit Glycerin ( $d = 1,23$ ) gefüllter Kupfertopf.<sup>2)</sup> Die Temperatur konnte auf  $\pm 0,3^\circ$  konstant gehalten werden.

Den für die Löslichkeitsbestimmungen benutzten Apparat<sup>3)</sup> gibt Fig. 11a<sup>4)</sup> wieder. In einem Glaszyylinder Z ist an einem Glas-

<sup>1)</sup> Z. f. anorg. u. allg. Chem. **189** (1930), 241. Bei dieser Gelegenheit sei ein Versehen in der 1. Abhandlung berichtigt. Auf S. 242 müssen in der Aufzählung der Salzpaare die Zahlen 3 und 4 vertauscht werden; entsprechend muß es auf S. 243 in der 3. Zeile heißen  $NaNO_3$ ,  $Mg(NO_3)_2$ ,  $H_2O$  und in der 19. Zeile derselben Seite  $MgCl_2$ ,  $Mg(NO_3)_2$ ,  $H_2O$ . Ferner muß es auf S. 242 Anm. 3 heißen: für  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (statt  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ) gibt er  $89^\circ$  als Schmelzpunkt an.

<sup>2)</sup> Auch Paraffinöl und Chlorcalciumlösung wurden eine Zeitlang verwendet.

<sup>3)</sup> Er ähnelt dem in den VAN'T HOFF'schen Arbeiten benutzten. Vgl. etwa: FINDLAY, Phasenlehre, 2. Aufl. (1925), 235, Fig. 155; H. GOLDSCHMIDT, Z. phys. Chem. **17** (1895), 153.

<sup>4)</sup> Figuren und Tabellen werden im Anschluß an die erste Abhandlung weiter gezählt. Bei der Berechnung der Ergebnisse hat uns Herr Dr. W. PETZOLD unterstützt. Ihm verdanken wir auch die Figg. 18 und 19.

rohr, dem als Führung ein Glasstab *G* dient, ein WITT'scher Rührer angebracht. Durch einen Gummistopfen *a* mit weiter Bohrung ist in den Zylinder ein Rohr *d* eingesteckt, in dem sich etwas Glaswolle befindet. In dieses Rohr ist mittels eines Schlauchstückes eine dünnwandige Glaskugel *c* eingesetzt. Rohr *d* steht durch den Schliff *e* mit einem Quecksilberhahn *f* in Verbindung, dessen Küken zu einem

Rohr *g* verlängert ist, so daß man den Hahn oberhalb des Flüssigkeitsspiegels bedienen kann. An den Hahn ist ein birnförmiges Gefäß *i* angeschmolzen, auf das mit einem Schliff *h* ein graduiertes Pyknometerrohr *k* aufgesetzt ist. Schliff *h* ist konisch ausgebildet und wird durch Messingspiralen zusammengehalten, so daß während des Versuchs das Pyknometervolumen unverändert bleibt.<sup>1)</sup>

In den Zylinder *Z* wurden gewogene Salzmengen und abgemessene Wassermengen eingefüllt. Nach 1—2stündigem Rühren wurde mit dem Glasstab *G* (der Achse des Rührers) die dünnwandige Glaskugel *c* durchgestoßen.<sup>2)</sup> Die in *d* filtrierte Lösung floß allmählich

— nötigenfalls durch schwaches Saugen beschleunigt — durch den geöffneten Hahn *f* und das Pyknometergefäß *i* in das graduierte Rohr *k*. Nun wurde Hahn *f* geschlossen und der Stand des Meniskus der Salzlösung abgelesen, indem man die Skala durch eine ein-

<sup>1)</sup> Der sonst für Pyknometer übliche Planschliff wurde vermieden, und so eine Lockerung des Schliffes durch Erschütterung beim Rühren verhindert.

<sup>2)</sup> Diese Art der Filtrationsauslösung ist viel sicherer als das Herausziehen eines Gummistopfens, der sich nur schwer so einsetzen läßt, daß er während des Rührens nicht herausspringt. Bleibt er aber dicht sitzen, so ist es am Schluß oft schwer, ihn durch einen Glasstab zu lockern, besonders, wenn die Bodenkörper wie bei den magnesiumreichen Lösungen feste Zemente bilden.

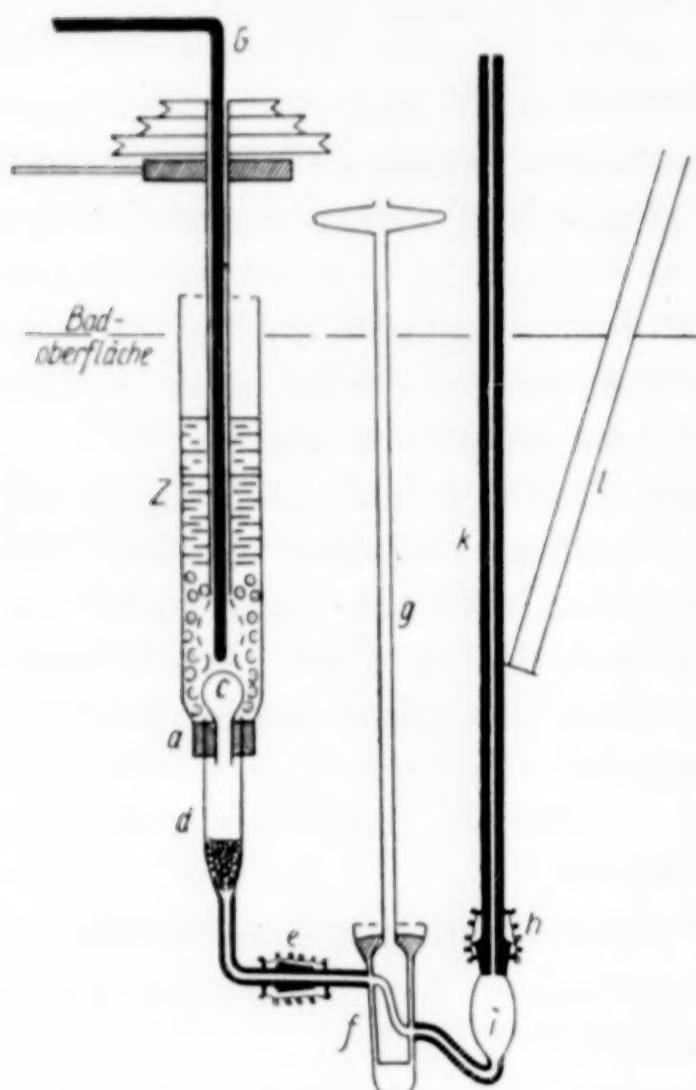


Fig. 11a

getauchte Glühlampe kurze Zeit beleuchtete und durch ein weites Rohr *l* mit aufgekitteter Glasplatte beobachtete. Ein noch einfacheres Verfahren bestand darin, den gesamten Apparat im Thermo- staten so weit zu heben, daß der Meniskus im Pyknometerrohr gerade an die Badoberfläche kam. — Stets wurde darauf geachtet, daß neben der Lösung reichlich Bodenkörper vorhanden waren. In manchen Fällen, zumal wenn in magnesiumreichen Gemischen Bodenkörper und Flüssigkeit einen zähen Brei bildeten, reichte die Lösung nicht aus, um das Pyknometer zu füllen. Dann wurde auf die Bestimmung der Dichte verzichtet.

Nach dem Versuch wurde der Apparat an dem Schliff *e* auseinandergenommen. Das enge Rohr zwischen *e* und dem Hahn *f* wurde von der rasch erstarrten Lösung befreit. Hierbei leisteten (ebenso wie bei der späteren Reinigung des Pyknometerrohrs) Kanülen, wie sie für medizinische Injektionen Verwendung finden, gute Dienste. Das gesamte Pyknometer (rechts des Schliffes *e*) wurde bis auf Milligramme gewogen. Zur Analyse wurde die Substanz mit heißem Wasser aus dem Pyknometer herausgelöst, was oft dadurch sehr erschwert wurde, daß die magnesiumreichen, sehr konzentrierten Lösungen beim Erstarren einen widerstandsfähigen Zement bildeten.

Besonders zähe Lösungen filtrierten wir unter Verzicht auf die Dichtebestimmung durch ein sehr weitporiges SCHOTT'sches Glasfilter, an dem eine kleine Saugflasche befestigt war (vgl. Fig. 11b). So gelang es auch, den Bodenkörper weitgehend von Lösung zu befreien, so daß die Rückstandsanalyse günstige Verhältnisse für die Extrapolation<sup>1)</sup> auf die Zusammensetzung des Bodenkörpers bot.

Als Bodenkörper treten auf:

bei 75 und 110°:

$NaCl$ ,  $NaNO_3$ ,  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ,  $MgCl_2 \cdot 4H_2O$ ,  $Mg(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ ;

außerdem nur bei 75°:  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ,

nur bei 110°:  $MgCl_2 \cdot 2H_2O$ .

Ein Vergleich mit den Isothermen bei 15, 25 und 50° zeigt, daß die Anzahl der Bodenkörper bei höheren Temperaturen durch das

<sup>1)</sup> 1. Abhandlung S. 245.

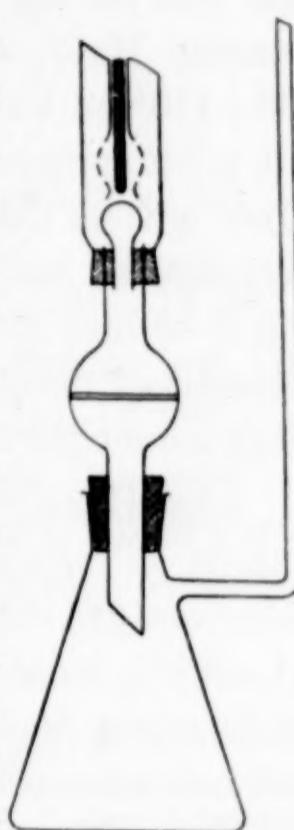


Fig. 11b

Vorhandensein wasserärmerer Hydrate der beiden Magnesiumsalze vergrößert wird. — Doppelsalze wurden bei keiner Versuchstemperatur beobachtet.

**Herstellung der wasserarmen Hydrate des Magnesiumchlorids  
und des Magnesiumnitrats (mit weniger als  $6\text{ H}_2\text{O}$ )**

Über die Herstellung niederer Hydrate des Magnesiumchlorids finden sich Angaben bei VAN'T HOFF und MEYERHOFFER<sup>1)</sup>, denen wir zum Teil gefolgt sind. Substanzen von der ungefährnen Zusammensetzung  $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{ H}_2\text{O}$  wurden durch stundenlanges Erhitzen auf  $100-110^\circ$  im Vakuum einer Wasserstrahlpumpe gewonnen. Produkte mit noch geringerem Wassergehalt stellten wir entweder nach VAN'T HOFF mittels Durchleiten von HCl-Gas durch das auf  $140^\circ$  erwärmte Tetrahydrat dar, oder wir erhitzten dieses einige Stunden im Vakuum von  $1-3$  mm auf  $140^\circ$  und leiteten nachträglich getrockneten Chlorwasserstoff durch. In beiden Fällen erhielten wir nahezu neutrales Magnesiumchlorid mit einem Gehalt von  $2-3\text{ H}_2\text{O}$ .

Das Hexahydrat des Magnesiumnitrats wurde bei  $100^\circ$  und einigen Millimetern Druck entwässert. Dabei wurde nur sehr wenig Salpetersäure abgespalten, und das entstehende Salz enthielt höchstens  $0,1-0,2\%$  basische Bestandteile. Beim Erkalten entstand aus der zähflüssigen Masse ein fester Zement (Wassergehalt  $2-3\text{ H}_2\text{O}$ ), der sich nur schwer zerkleinern ließ und nur sehr langsam in Lösung ging, obschon seine Löslichkeit in Wasser sehr groß war. Durch kurzes Erhitzen ( $100^\circ$ ) des mit wenig konzentrierter Salpetersäure versetzten Produktes erhielten wir gelegentlich schöne Kristalle.

Erhitzte man  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{ H}_2\text{O}$  beim Entwässern auf Temperaturen oberhalb  $100^\circ$ , so gelangte man zu Substanzen, deren Wassergehalt zwischen 1 und  $2\text{ H}_2\text{O}$  lag. Sie waren zuweilen etwas basischer als die bei  $100^\circ$  hergestellten Salzproben, doch blieb der Verlust an Salpetersäure stets unter  $1\%$ . Da in Kürze über das System  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  ausführlich berichtet werden soll<sup>2)</sup>, kann hier auf weitere Einzelheiten verzichtet werden.

**Anordnung und Darstellung der Ergebnisse**

sind in der folgenden Zusammenstellung wiedergegeben.

<sup>1)</sup> VAN'T HOFF und MEYERHOFFER, Z. phys. Chem. **27** (1898), 75.

<sup>2)</sup> Vgl. 1. Abhandlung S. 242.

System	$75^\circ$		$110^\circ$	
	Tabelle	Figur	Tabelle	Figur
Ternäre Randsysteme				
$MgCl_2$ , $Mg(NO_3)_2$ , $H_2O$ . . . . .	10	12	14	15
$NaNO_3$ , $Mg(NO_3)_2$ , $H_2O$ . . . . .	11	13	15	16
$NaCl$ , $NaNO_3$ } . . . . .	12	—	16	—
$NaCl$ , $MgCl_2$ }		(Vergleich mit älteren Ergebnissen)		
Quaternäres System				
$MgCl_2$ , $NaNO_3$ , $H_2O$ . . . . .	13	14	17	17

Wie in der ersten Arbeit sind die Salzgehalte bei den ternären Systemen angegeben in:

1. Gramm Salz auf 100 g Lösung.
2. Gramm Salz auf 1 Liter Lösung.

Die erste Bezeichnungsweise ist für die Darstellung in den Figg. 12, 13, 15, 16 benutzt worden.

Bei den quaternären Systemen enthalten die Tabellen 13 und 17 wieder die Konzentrationen der einzelnen Ionen in Gramm auf 100 g Lösung und die für die graphische Darstellung in Figg. 14 und 17 erforderlichen Angaben in Mol-% ( $Mg + Na_2 + (NO_3)_2 = 100$ , das Cl-Ion ist weggelassen). — Die bei gegebener Temperatur invarianten Punkte sind in den Tabellen 13 und 17 durch ein vorangesetztes  $\oplus$  bezeichnet.

#### Die Isothermen für $75^\circ$

Tabelle 10

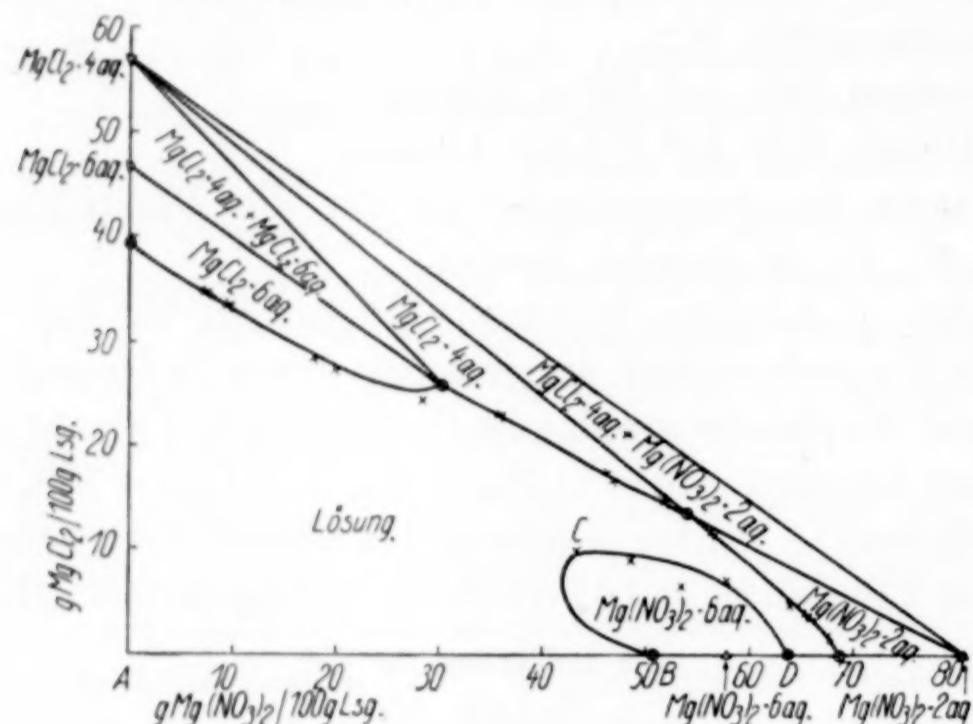
$MgCl_2$ ,  $Mg(NO_3)_2$ ,  $H_2O$ . Temp.  $75^\circ$  (vgl. Fig. 12)

Auf 100 g Lösung			Dichte	Bodenkörper	Auf 1 Liter Lösung		
$MgCl_2$ g	$Mg(NO_3)_2$ g	$H_2O$ g			$MgCl_2$ g	$Mg(NO_3)_2$ g	$H_2O$ g
39,1 <sup>1)</sup>	—	60,9	1,360	$MgCl_2 \cdot 6aq$	532	—	828
34,6	7,3	58,1	1,380		477	101	802
33,4	9,4	57,2	1,390		464	131	795
28,5	17,6	53,9					
27,5	19,8	52,7					
24,3	28,2	47,5					
25,8	30,2	44,0		$MgCl_2 \cdot 6aq$ , $MgCl_2 \cdot 4aq$			
23,0	35,7	41,3	1,575	$MgCl_2 \cdot 4aq$	362	563	650
17,1	46,2	36,7					
16,9	46,6	36,5					
14,3	51,9	33,8					
13,1	54,0	32,9		$MgCl_2 \cdot 4aq$ , $Mg(NO_3)_2 \cdot 2aq$			
11,6	56,1	32,3		$Mg(NO_3)_2 \cdot 2aq$			
4,9	63,9	31,2	1,679		83	1073	523
3,9	65,3	30,8					
1,8	67,8	30,4					
—	68,8	31,2					

<sup>1)</sup> VAN'T HOFF u. MEYERHOFFER, L.-B.-R. Tab. S. 665 (interpoliert).

Tabelle 10 (Fortsetzung)

Auf 100 g Lösung			Dichte	Bodenkörper	Auf 1 Liter Lösung		
MgCl <sub>2</sub> g	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> g	H <sub>2</sub> O g			MgCl <sub>2</sub> g	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> g	H <sub>2</sub> O g
—	50,6	49,4	1,461	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{aq}$	—	739	722
9,9	43,2	46,9	1,528		151	660	717
9,0	48,4	42,6	103		843	635	
6,5	53,3	40,2	1,581		—	—	—
7,0	57,7	35,3	—		—	—	
—	63,6	36,4	—		—	—	

Fig. 12. System: MgCl<sub>2</sub>, Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O. Isotherme bei 75°Tabelle 11  
Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, NaNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O. Temp. 75° (vgl. Fig. 13)

Auf 100 g Lösung			Dichte	Bodenkörper	Auf 1 Liter Lösung		
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> g	NaNO <sub>3</sub> g	H <sub>2</sub> O g			NaNO <sub>3</sub> g	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> g	H <sub>2</sub> O g
—	58,3 <sup>1)</sup>	41,7	1,470	NaNO <sub>3</sub>	857	—	613
20,2	33,1	46,7	1,438		476	290	672
45,9	8,8	45,3	1,507		133	692	682
47,5	8,6	43,9	1,521	$\begin{cases} \text{NaNO}_3, \\ \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{aq} \end{cases}$	131	733	667
50,6	—	49,4	1,461		—	739	722
63,6	—	36,4	—	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{aq}$	—	—	—
61,4	3,5	35,1	—	$\begin{cases} \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{aq}, \\ \text{NaNO}_3 \end{cases}$	—	—	—
68,8	—	31,2	—		$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{aq}$	—	—
66,4	5,5	28,1	1,727	$\begin{cases} \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{aq}, \\ \text{NaNO}_3 \end{cases}$	95	1147	485

<sup>1)</sup> BERKELEY 58,7 (interpoliert) L.-B.-R. Tab. S. 673.

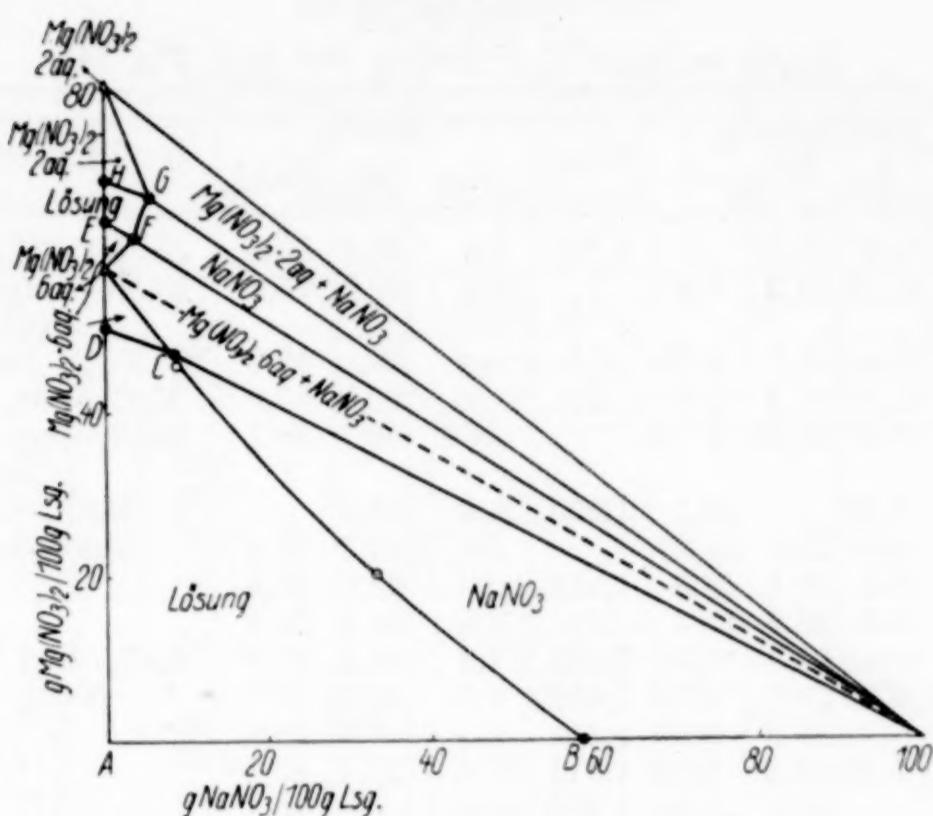
Fig. 13. System:  $Mg(NO_3)_2$ ,  $NaNO_3$ ,  $H_2O$ . Isotherme bei  $75^\circ$ 

Tabelle 12  
(Vergleich mit älteren Angaben)

System	${}^\circ C$	Auf 100g Lösung	Dichte	
		NaCl g	NaNO <sub>3</sub> g	
NaCl, $NaNO_3$ , $H_2O$ . .	75	7,5	49,9	1,456 CORNEC u. CHRÉTIEN <sup>1)</sup>
Bodenkörper NaCl, $NaNO_3$ . . . . .	75	7,4	49,9	1,456 SIEVERTS u. MÜLLER
			g $MgCl_2$	
NaCl, $MgCl_2$ , $H_2O$ . .	55	0,3	37,5	— D'ANS <sup>2)</sup>
Bodenkörper NaCl, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ . . . .	75	0,4	38,4	— interpoliert
	83	0,4	38,8	— VAN'T HOFF <sup>3)</sup>
	75	0,7	38,5	1,355 SIEVERTS u. MÜLLER

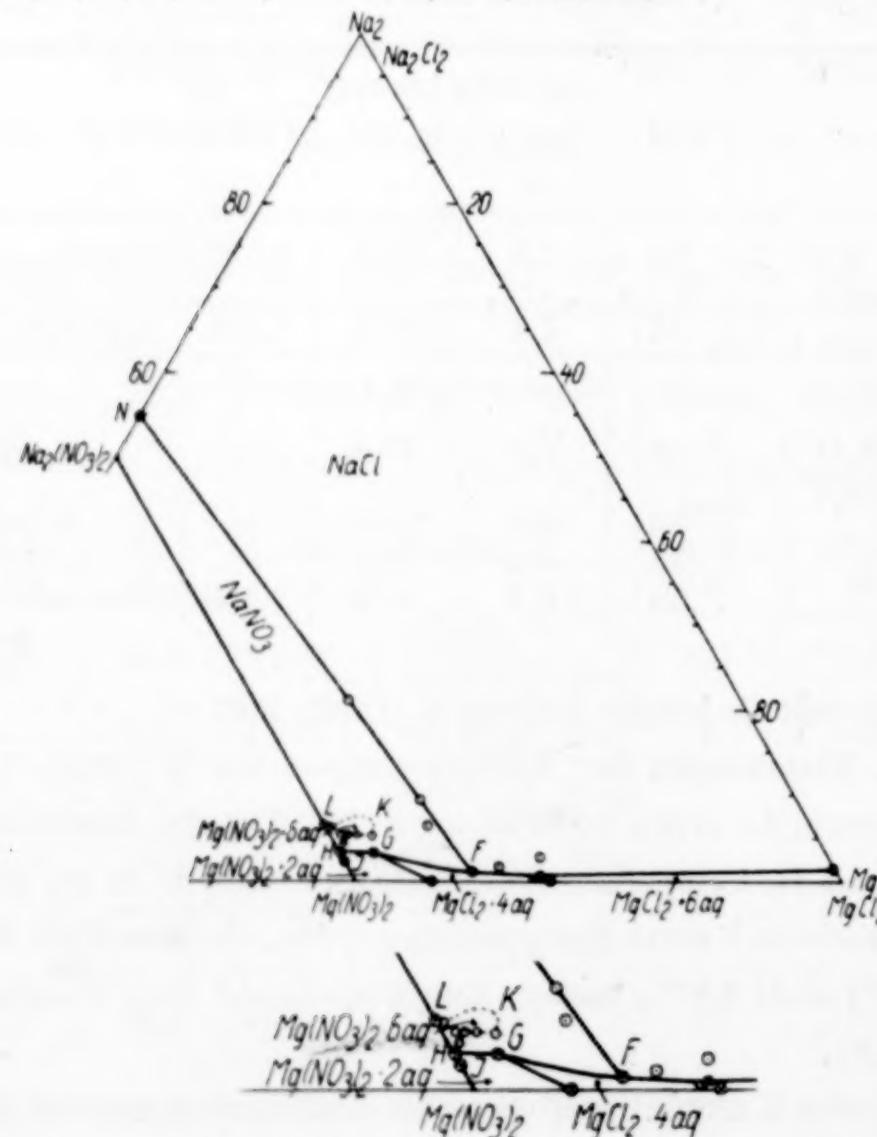
<sup>1)</sup> CORNEC und CHRÉTIEN, Caliche 6 (1924), 368.

<sup>2)</sup> D'ANS, Mitteilungen der Kaliforschungsanstalt 9 (1915), 5. Die Werte dieser Zeile waren in der ersten Abhandlung S. 254, Tab. 6a, fälschlich VAN'T HOFF zugeschrieben und der Temperatur  $50^\circ$  zugeordnet worden. In die gleiche Tabelle ist ein Druckfehler von KEITEL übernommen worden: die erste NaCl-Konzentration bei  $25^\circ$  muß 0,77 statt 0,97% lauten. Den Hinweis auf diese Versehen verdanken wir Herrn D'ANS.

<sup>3)</sup> Zitiert nach KEITEL, Mitteilungen der Kaliforschungsanstalt 37 (1922), 202.

Tabelle 13  
 $\text{Na}_2\text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ . Temp.  $75^\circ$  (vgl. Fig. 14)

	g in 100 g Lösung				Dichte	Mol-%			Bodenkörper
	Na	Mg	$\text{NO}_3$	Cl		Na <sub>2</sub>	Mg	(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
⊕ 1,5	10,9	59,5	—	—	1,727	3,4	46,6	50,0	$\text{NaNO}_3$ , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{aq}$
⊕ 1,5	11,26	53,3	4,6	—	—	3,4	50,1	46,5	$\text{NaNO}_3$ , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{aq}$ , $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{aq}$
⊕ —	12,19	45,1	9,76	—	—	—	58,0	42,0	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{aq}$ , $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{aq}$
⊕ —	11,53	25,2	19,2	—	—	—	70,0	30,0	$\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{aq}$ , $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{aq}$
⊕ 0,19	11,47	26,24	18,78	—	0,60	68,7	30,7	—	$\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{aq}$ , $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{aq}$ , $\text{NaCl}$
⊕ 0,27	9,82	—	29,1	1,355	1,4	98,5	—	—	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{aq}$ , $\text{NaCl}$
(0,87[?])	10,61	23,6	18,87	—	2,9[?]	67,7	29,5	—	$\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{aq}$ , $\text{NaCl}$
0,13	10,6	25,1	16,8	1,514	0,5	68,0	31,6	—	“ ”
0,58	10,6	28,9	15,4	—	1,8	64,1	34,1	—	—
⊕ 0,46	10,42	32,35	12,55	1,563	1,4	61,2	37,4	—	$\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{aq}$ , $\text{NaCl}$ , $\text{NaNO}_3$
1,98	8,36	30,9	9,72	1,482	6,8	54,0	39,2	—	$\text{NaCl}$ , $\text{NaNO}_3$
2,62	7,51	28,8	9,50	1,441	9,5	51,6	38,8	—	“ ”
5,68	5,32	28,4	8,05	1,411	21,6	38,4	40,1	—	“ ”
⊕ 16,4	—	36,4	4,49	1,456	54,9	—	45,1	—	—
⊕ 2,3	7,8	46,0	—	1,521	6,8	43,3	50,0	—	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{aq}$ , $\text{NaNO}_3$
2,13	7,98	44,5	1,07	1,521	6,3	44,8	49,0	—	“ ”
1,90	8,40	42,6	3,03	1,530	5,6	47,3	47,1	—	“ ”
1,84	8,31	43,3	2,24	1,529	5,5	46,7	47,9	—	“ ”
1,82	8,07	43,9	1,19	1,507	5,5	45,6	48,8	—	“ ”
1,60	8,28	44,7	1,02	1,528	4,7	46,3	49,0	—	“ ”
⊕ 0,9	10,1	53,9	—	—	2,3	47,8	50,0	—	“ ”

Fig. 14. System  $\text{MgCl}_2 \rightleftharpoons \text{Na}_2(\text{NO}_3)_2$ . Isotherme bei  $75^\circ$

Die Isothermen für  $110^\circ$ 

Tabelle 14

 $MgCl_2$ ,  $Mg(NO_3)_2$ ,  $H_2O$ . Temp.  $110^\circ$  (vgl. Fig. 15)

Auf 100 g Lösung			Dichte	Bodenkörper	Auf 1 Liter Lösung		
$MgCl_2$ g	$Mg(NO_3)_2$ g	$H_2O$ g			$MgCl_2$ g	$Mg(NO_3)_2$ g	$H_2O$ g
44,3 <sup>1)</sup>	—	55,7	1,40	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	620	—	780
43,95	3,65	52,4		$\left\{ MgCl_2 \cdot 6H_2O, MgCl_2 \cdot 4H_2O \right.$			
28,3	29,1	42,6					
23,1	41,7	35,2					
22,4	45,2	32,4		$MgCl_2 \cdot 4H_2O$			
23,3	46,0	30,7					
22,2	47,4	30,4		$\left\{ MgCl_2 \cdot 4H_2O, MgCl_2 \cdot 2H_2O \right.$			
20,1	50,8	29,1	1,60		322	813	465
19,3	51,8	28,9			277	853	450
17,5	54,0	28,5	1,58				
16,3	56,9	26,8					
16,6	57,8	25,6		$MgCl_2 \cdot 2H_2O$			
16,0	57,8	26,2					
15,9	58,7	25,4					
14,9	58,5	26,6					
14,2	59,3	26,5					
15,0	61,0	24,0		$\left\{ MgCl_2 \cdot 2H_2O, Mg(NO_3)_2 \cdot 2H_2O \right.$			
9,95	65,0	25,05					
—	73,5	26,5		$Mg(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$			

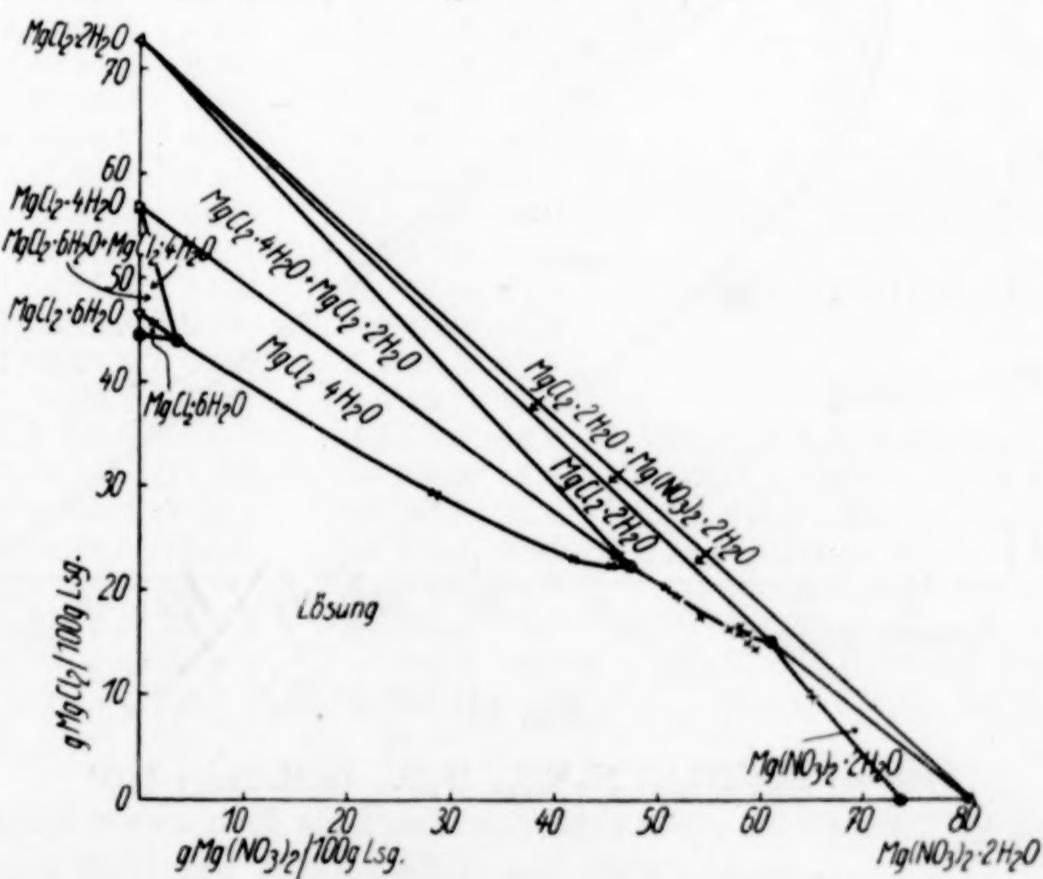
Fig. 15. System:  $MgCl_2$ ,  $Mg(NO_3)_2$ ,  $H_2O$ . Isotherme:  $110^\circ$ <sup>1)</sup> VAN'T HOFF u. MEYERHOFFER: 44,5 (interpoliert) L.-B.-R. Tab. S. 665.

Tabelle 15

 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ . Temp.  $110^{\circ}$ 

(vgl. Fig. 16)

Auf 100 g Lösung				Bodenkörper	Auf 1 Liter Lösung		
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ g	$\text{NaNO}_3$ g	$\text{H}_2\text{O}$ g	Dichte		$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ g	$\text{NaNO}_3$ g	$\text{H}_2\text{O}$ g
—	66,2 <sup>1)</sup>	33,8	1,53	$\text{NaNO}_3$	—	1013	517
25,3	32,9	41,8	1,48		374	487	619
50,9	12,7	36,4	1,56		794	198	568
60,9	11,2	27,9					
61,1	11,4	27,5					
67,6	11,5	20,9					
69,4	10,2	20,4		$\text{NaNO}_3$ , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$			
70,3	8,8	20,9		$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$			
73,5	—	26,5					

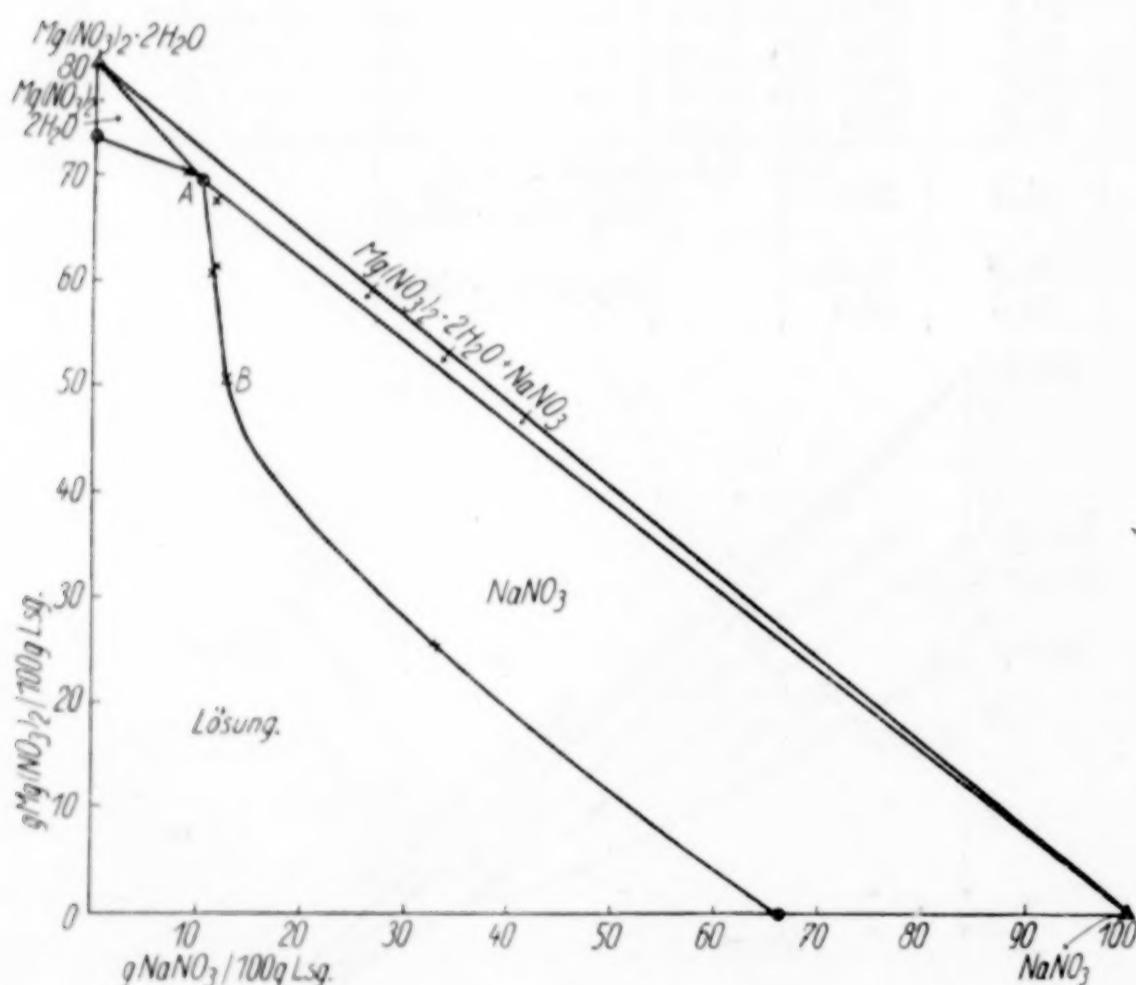


Fig. 16

System:  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ . Isotherme:  $110^{\circ}$ 

<sup>1)</sup> ÉTARD 66,1 (interpoliert), BERKELEY 65,6 (interpoliert), L.-B.-R. Tabelle S. 673.

Tabelle 16  
(Vergleich mit älteren Ergebnissen)

System	${}^{\circ}C$	Auf 100 g Lösung		Dichte	
		NaCl g	NaNO <sub>3</sub> g		
NaCl, NaNO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O . . .	110 <sup>1)</sup>	5,1	60,9	1,53	SIEVERTS u. MÜLLER
Bodenkörper: NaCl, NaNO <sub>3</sub> . . . . .	100	5,6	57,6	—	CORNEC u. CHRÉTIEN <sup>2)</sup>
NaCl, MgCl <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O . . .	110	0,5	44,5	1,42	SIEVERTS u. MÜLLER
Bodenkörper: NaCl, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ . . . . .	105	0,1	42,9	—	KEITEL <sup>3)</sup>

Tabelle 17  
 $Na_2Cl_2 \rightleftharpoons Mg(NO_3)_2$ . Temp.  $110^{\circ}$  (vgl. Fig. 17)

	g in 100 g Lösung				Dichte	Mol-%	Bodenkörper	
	Na	Mg	NO <sub>3</sub>	Cl				
⊕	18,5	—	44,4	3,10	1,53	52,9	—	NaNO <sub>3</sub> , NaCl
	11,4	3,35	39,7	4,63	1,47	35,1	19,5	„ „
	7,36	5,51	38,0	5,67	1,44	23,1	32,7	„ „
	4,42	7,23	37,5	6,47		13,8	42,7	„ „
	3,50	8,61	42,7	6,11	1,47	9,8	45,7	„ „
	2,83	9,42	45,4	5,86		7,5	47,5	„ „
	2,81	9,85	49,1	4,99		7,1	47,0	„ „
	3,45	10,40	55,8	3,74		7,9	45,0	„ „
	5,14	9,89	54,9	5,39		11,6	42,3	„ „
	5,01	9,97	56,7	4,36		11,2	42,0	46,8
⊕	5,72	10,47	64,8	2,31		11,5	40,0	NaNO <sub>3</sub> , NaCl, $Mg(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$
	4,60	10,73	67,1	0,09		9,2	40,8	NaNO <sub>3</sub> , $Mg(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$
⊕	2,74	11,38	65,4	—		5,7	44,3	$Mg(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ , NaCl
	3,34	11,63	61,4	4,02		6,9	45,8	„ „
	3,12	11,55	60,5	3,94		6,6	46,0	„ „
	2,37	11,91	57,5	5,52		5,1	48,8	„ „
	2,07	12,63	59,7	5,90		4,3	49,7	46,0
⊕	0,83	13,6	53,0	10,6		1,8	55,6	$Mg(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ , NaCl, $MgCl_2 \cdot 2H_2O$
⊕	—	13,83	51,0	11,17		—	58,0	$Mg(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ , $MgCl_2 \cdot 2H_2O$
⊕	0,39	13,4	40,2	16,6		1,0	62,3	$MgCl_2 \cdot 2H_2O$ , $MgCl_2 \cdot 4H_2O$ , NaCl
⊕	—	13,44	39,6	16,54		—	63,4	$MgCl_2 \cdot 2H_2O$ , $MgCl_2 \cdot 4H_2O$
	0,3	11,9	19,4	24,0		1,0	75,0	$MgCl_2 \cdot 4H_2O$ , NaCl
⊕	0,36	11,61	2,15	33,6		1,6	95,0	$MgCl_2 \cdot 4H_2O$ , $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ , NaCl
⊕	—	11,82	3,05	32,8		—	95,2	$MgCl_2 \cdot 4H_2O$ , $MgCl_2 \cdot 6H_2O$
⊕	0,20	11,37	—	33,4	1,42	0,9	99,1	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$ , NaCl

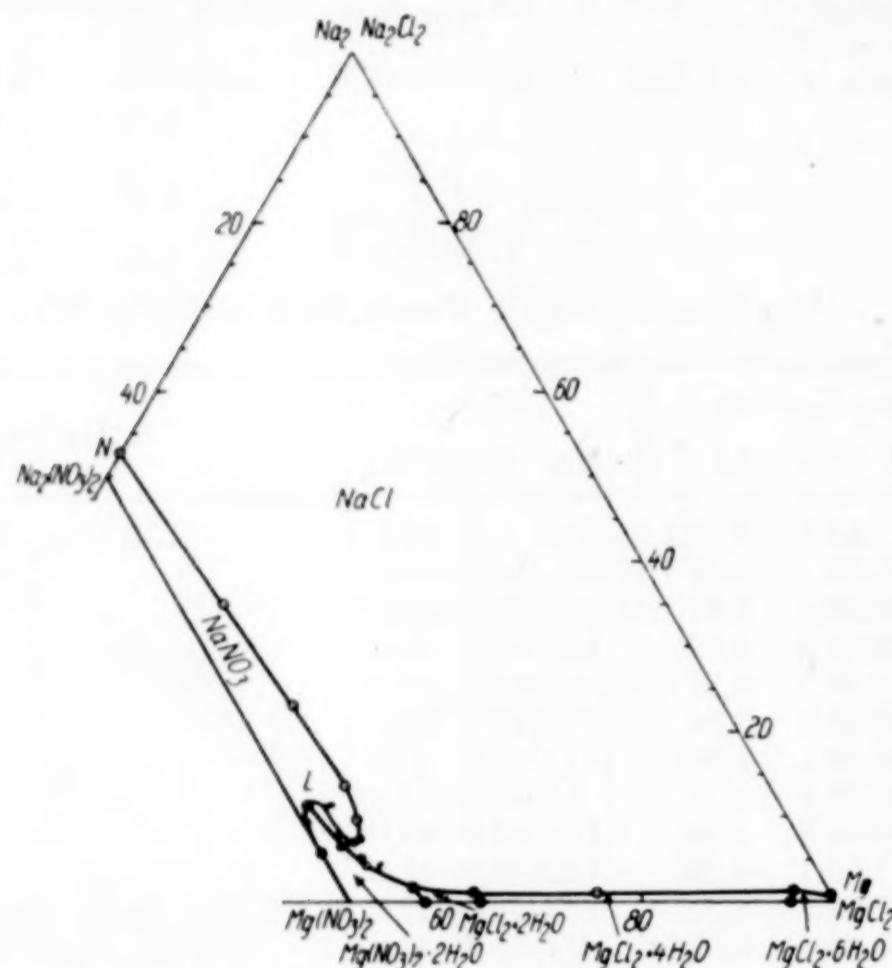
<sup>1)</sup> Ferner wurde noch ein Punkt mit NaCl allein als Bodenkörper bestimmt ( $110^{\circ}$ ): 14,5 g NaCl und 32,5 g NaNO<sub>3</sub> auf 100 g Lösung.

<sup>2)</sup> CORNEC u. CHRÉTIEN, Caliche 6 (1924), 368.

<sup>3)</sup> Zitiert nach KEITEL, Mitteilung d. Kaliforschungsanstalt 37 (1922), 198.

**Bemerkungen zu den 75°-Isothermen****a) Das System  $MgCl_2$ ,  $Mg(NO_3)_2$ ,  $H_2O$** 

Die Isotherme dieses Systems besteht aus zwei getrennten Kurvenzügen (Fig. 12). Der eine grenzt die Lösung ab gegen die Hydrate:  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ,  $MgCl_2 \cdot 4H_2O$ ,  $Mg(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ . Der andere ( $B C D$ ) ist stark gekrümmmt; er verbindet die beiden Sättigungswerte  $B$  und  $D$  des  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , ohne die Sättigungslinien anderer Bodenkörper zu berühren. Der Bogen  $B C D$  ist von  $B$  bis  $C$  (dem Berührungs-

Fig. 17. System  $MgCl_2 \rightleftharpoons Na_2(NO_3)_2$ , Isotherme bei  $110^\circ$ 

punkt der von  $A$  an die Kurve gelegten Tangente) Kristallisationsbahn, von  $C$  bis  $D$  aber Übergangslinie. Das merkwürdige Verhalten hängt aufs engste zusammen mit den Eigenschaften des binären Systems  $Mg(NO_3)_2$ ,  $H_2O$  bei  $75^\circ$ ; auch dort scheidet sich bei isothermer Verdampfung zuerst Hexahydrat aus, das dann wieder aufgezehrt wird, bis endlich bei weiterer Wasserentziehung das Dihydrat sich abscheidet.

**b) Das System  $NaNO_3$ ,  $Mg(NO_3)_2$ ,  $H_2O$** 

Hier kommen die von den beiden Löslichkeitswerten  $D$  und  $E$  des  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  ausgehenden Linien nicht zur Vereinigung, weil

an den Stellen *C* und *F* neben  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  noch  $NaNO_3$  als Bodenkörper auftritt und die Linien also durch zwei (zusammenhängende) „Dreiphasenfelder“ unterbrochen werden (Fig. 13). Infolgedessen entstehen für die Lösung zwei getrennte Felder:

1. *ADC B* begrenzt durch die Löslichkeitskurven von  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  und von  $NaNO_3$ .
2. *EF GH* begrenzt durch die Löslichkeitskurven derselben beiden Salze und des  $Mg(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ .

Punkt *C* ist eine kongruente Lauge. Ist sie erstarrt, so tritt bei weiterer isothermer Wasserentziehung die (doppelt) inkongruente Lauge *F* auf, die nun weiter unter Aufzehrung von  $NaNO_3$  und  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  eindampft.

*FG* und *FE* sind Übergangslinien, *HG* Kristallisationsbahn. In *G*<sup>1)</sup> erstarren schließlich alle Lösungen zu einem festen Gemisch von  $Mg(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$  und  $NaNO_3$ . Bei weiterem Eindampfen entstehen keine flüssigen Phasen mehr.

### c) Das reziproke Salzpaar $MgCl_2 \rightleftharpoons Na_2(NO_3)_2 \cdot H_2O$

Der Aufbau der beiden besprochenen ternären Randsysteme gestaltet die 75°-Isotherme des quaternären Systems besonders verwickelt. Vervollständigt man das Trapez der Fig. 14 zum räumlichen Modell, indem man senkrecht zur Zeichenebene den Wassergehalt der gesättigten Lösungen aufträgt, so erhält man Sättigungsflächen. Diese schneiden sich in den Zweisalzlinien, deren Projektion man in der ebenen Darstellung findet. In der Magnesiumnitrat-Ecke der Isotherme liegen nun drei Sättigungsflächen übereinander. Das erklärt sich aus der Löslichkeitskurve des  $Mg(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$  und der rückläufigen Kurve mit  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  als Bodenkörper (in Fig. 12). Durch den Zusatz von  $NaNO_3$  werden die Verhältnisse weiter verwickelt, weil nun in einem gewissen Gebiet neben  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  auch  $NaNO_3$  auftritt. Die Sättigungsflächen für  $NaNO_3$  und  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  stoßen in einer Zweisalzlinie aufeinander, deren Projektion die punktierte Linie *IKL* in Fig. 14 ist.<sup>2)</sup> Die  $NaNO_3$ -

<sup>1)</sup> Der Verlauf der Kristallisation zwischen *F* und *G* hängt davon ab, ob beim isothermen Eindampfen der inkongruenten Lauge *F* zuerst  $NaNO_3$  oder  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  aufgezehrt wird.

<sup>2)</sup> Der Schnittpunkt von *KI* mit *HG* ist also kein Dreisalzpunkt, vielmehr schneiden sich die beiden Linien nur, weil die Projektion die verschiedenen Wassergehalte nicht berücksichtigt.

Sättigungsfläche stößt ferner auf die  $Mg(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ -Fläche in einer Zweisalzlinie, die in der Projektion als  $HG$  erscheint (vgl. S. 317 Anm. 2).

Zur genauen Festlegung der Zweisalzlinie  $JKL$  hätten weitere Untersuchungen angestellt werden müssen. — Der Verlauf der Zweisalzlinie  $NF$  ist in der Nähe von  $F$  nicht ganz sichergestellt. Nach den später bei der  $110^\circ$ -Isotherme gemachten Beobachtungen wäre es möglich, daß diese Zweisalzlinie bei  $F$  nicht gradlinig verläuft, sondern mit starker Krümmung abbiegt und an anderer Stelle in einem Dreisalzpunkt endet.

#### Bemerkungen zu den $110^\circ$ -Isothermen

Da die Versuchstemperatur oberhalb des kongruenten Schmelzpunktes ( $90^\circ$ ) von  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  liegt, tritt dieses Hydrat nicht mehr auf. Neu hinzu kommt das Dihydrat des Magnesiumchlorids. Der Umwandlungspunkt  $MgCl_2 \cdot 4H_2O \rightleftharpoons MgCl_2 \cdot 2H_2O$  liegt bei  $181,5^\circ$ . Er wird durch die Gegenwart von Magnesiumnitrat unter  $110^\circ$  heruntergedrückt. Ganz ähnlich wird, wie die  $75^\circ$ -Isotherme beweist, der Umwandlungspunkt  $MgCl_2 \cdot 6H_2O \rightleftharpoons MgCl_2 \cdot 4H_2O$  von  $116,7^\circ$  durch Anwesenheit von Magnesiumnitrat auf unter  $75^\circ$  erniedrigt.

Bemerkenswert ist der Steilabfall  $AB$  der Löslichkeitskurve des  $NaNO_3$  im System  $Mg(NO_3)_2$ ,  $NaNO_3$ ,  $H_2O$  (Fig. 16). Hier wächst die  $NaNO_3$ -Konzentration nur um  $2\%$  während der Gehalt an  $Mg(NO_3)_2$  von 70 auf  $50\%$  fällt. Der Vergleich mit der  $75^\circ$ -Isotherme ergibt folgendes: auf den Isothermen oberhalb  $75^\circ$  rücken die Punkte  $D$  und  $E$  sowie die Punkte  $C$  und  $F$  (Fig. 13) mit steigender Temperatur immer näher aneinander.  $C$  und  $F$  fallen zuerst zusammen,  $D$  und  $E$  erst in der Isotherme für  $90^\circ$ , der Schmelztemperatur des  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ . So betrachtet, erscheint der steile Kurventeil  $AB$  in Fig. 16 als hervorgegangen aus dem Zusammenfallen der in der  $75^\circ$ -Isotherme steil übereinanderliegenden Punkte  $C$  ( $F$ ) und  $G$ .

In der Isotherme des quaternären Systems (Fig. 17) beschreibt die Zweisalzlinie mit  $NaNO_3 + NaCl$  als Bodenkörper einen mehrfach gekrümmten Bogen, auf dessen experimentelle Bestimmung besondere Sorgfalt verwendet wurde. Der eigentümliche Verlauf der Kurve beweist, daß in hochkonzentrierten quaternären Systemen die einfache geradlinige Verbindung von invarianten Punkten einer Isotherme nicht ohne weiteres statthaft ist. Die Zweisalzlinie  $NL$

ist auf ihrem größten Teil Kristallisationsbahn, auf einem kleinen Teil aber auch Übergangslinie.

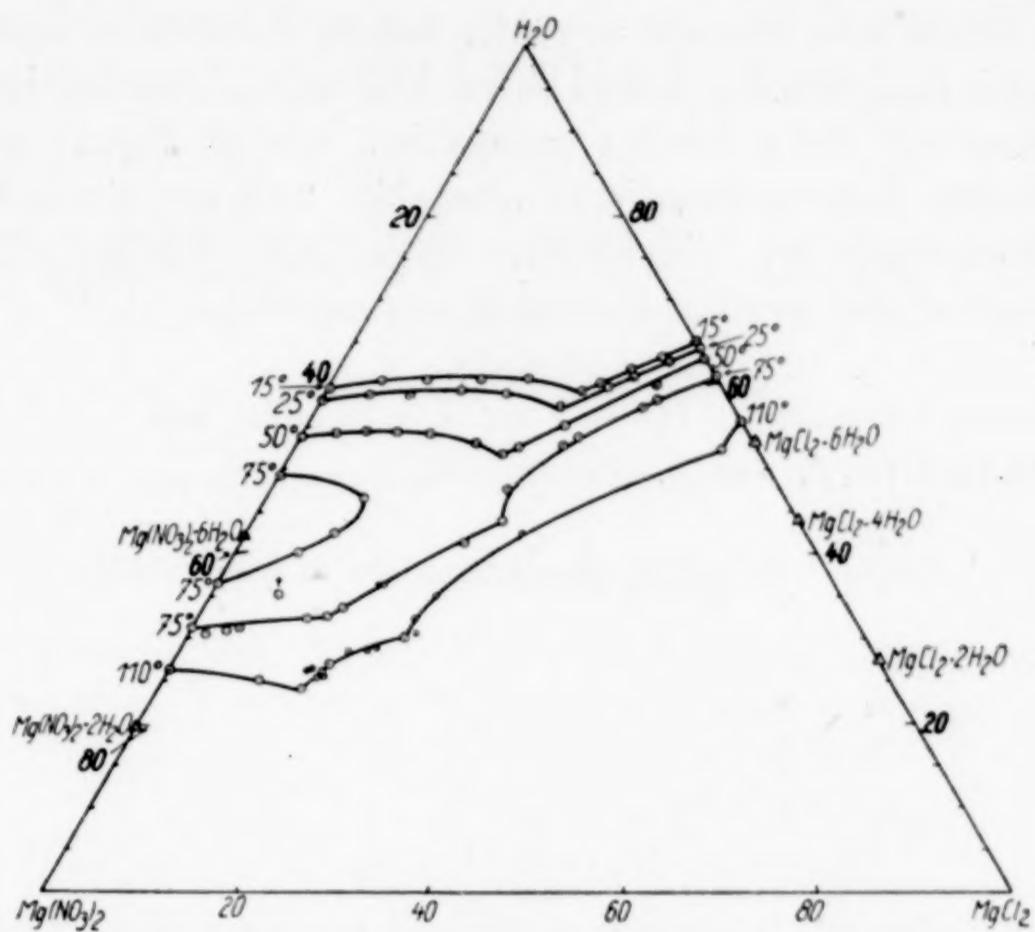


Fig. 18. Isothermen des Systems  $MgCl_2$ ,  $Mg(NO_3)_2$ ,  $H_2O$

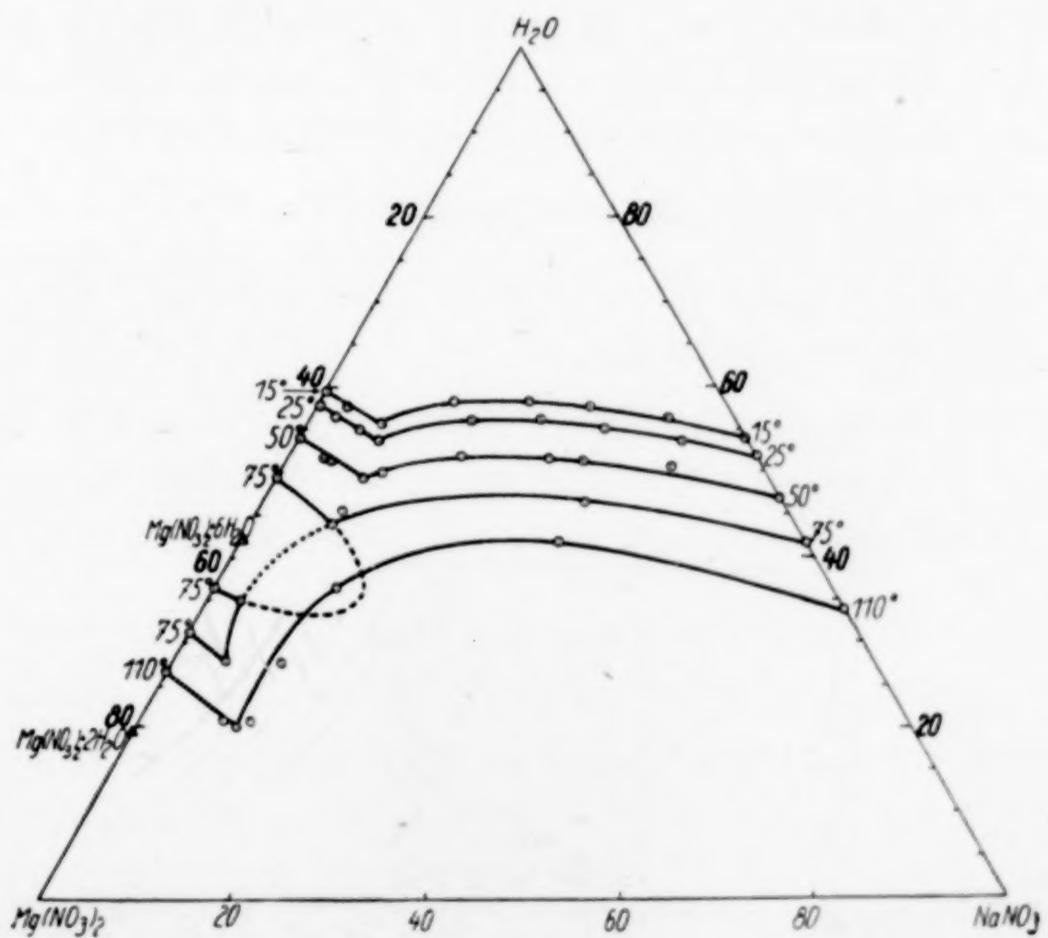


Fig. 19. Isothermen des Systems  $Mg(NO_3)_2$ ,  $NaNO_3$ ,  $H_2O$

In den Figg. 18 und 19 sind für jedes der beiden Randsysteme  $MgCl_2$ ,  $Mg(NO_3)_2$ ,  $H_2O$  und  $NaNO_3$ ,  $Mg(NO_3)_2$ ,  $H_2O$  alle gemessenen Isothermen noch einmal zusammengestellt. Als Darstellungsform ist das GIBBS'sche Dreieck gewählt, dessen Eckpunkte darstellende Punkte für  $H_2O$  und für je zwei Salze sind. Die Konzentrationen sind in Gramm auf 100 g Lösung angegeben. Die in Fig. 19 punktiert gezeichneten Kurvenstücke sind „instabil“ und experimentell nicht verwirklicht worden. Sie würden beobachtet werden, sobald die Ausscheidung des zweiten Bodenkörpers ausbliebe.

**Jena, Chemisches Institut der Universität, und  
Düsseldorf, den 5. August 1931.**

Bei der Redaktion eingegangen am 6. August 1931.

#### B e r i c h t i g u n g

zur Abhandlung „Die Wirkung von Schwefel auf das schmelzflüssige Gleichgewicht  $Fe + NiSiO_3 \rightleftharpoons Ni + FeSiO_3$ “ von H. ZUR STRASSEN  
Z. anorg. u. allg. Chem. 200 (1931) 46

Die ersten 4 Zeilen von S. 54 gehören an den Schluß von S. 52.